

N^o D'ORDRE

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE LYON

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

Par M. GEORGES LESER

— ANCIEN PRÉPARATEUR AU LABORATOIRE DE M. WÜRTZ —

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES CÉTONES INCOMPLÈTES.

2^{me} THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le juin 1899, devant la commission d'examen

MM. BARBIER, *Président.*

VIGNON, {
COUTURIER, } *Examineurs.*

—
LYON

A. STORCK ET C^{ie}, IMPRIMEURS-ÉDITEURS

8, Rue de la Méditerranée, 8

—
1899

N° D'ORDRE

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE LYON

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

Par M. GEORGES LESER

ANCIEN PRÉPARATEUR AU LABORATOIRE DE M. WÜRTZ

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES CÉTONES INCOMPLÈTES.

2^{me} THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le juin 1899, devant la commission d'examen

MM. BARBIER, *Président.*

VIGNON, {
COUTURIER, { *Examineurs.*



LYON

A. STORCK ET C^{ie}, IMPRIMEURS-ÉDITEURS

8, Rue de la Méditerranée, 8

1899

UNIVERSITÉ DE LYON

FACULTÉ DES SCIENCES

	MM.	
DOYEN	DEPÉRET, I. O.	
ASSESEUR	BARBIER, *, I. O.	
PROFESSEUR HONORAIRE . .	LAFON, *, I. O.	
PROFESSEURS	ANDRÉ, *, I. O.	Astronomie physique.
	BARBIER, *, I. O.	Chimie générale.
	GOUY, I. O.	Physique.
	GÉRARD, I. O.	Botanique.
	DUBOIS, I. O.	Physiologie.
	DEPÉRET, I. O.	Géologie.
	KOEHLER, I. O.	Zoologie.
	OFFRET, I. O.	Minéralogie.
	VIGNON, I. O.	Chimie appliquée.
	FLAMME, I. O.	Mathématiques appliquées.
	VESSIOT, A. O.	Mathématiques pures.
PROFESSEUR ADJOINT	VAUTIER, I. O.	Physique.
CHARGÉS DE COURS ET MAITRES DE CONFÉRENCES	GONNESSIAT, I. O.	Astronomie.
	AUTONNE, A. O.	Mathématiques.
	CAULLERY, A. O.	Zoologie.
	HOULLEVIGUE, A. O. . . .	Physique.
	COUTURIER	Chimie appliquée.
	CARTAN, A. O.	Mathématiques.
	HÉLIER, A. O.	Chimie générale.
	RIGOLLOT, A. O.	Physique industrielle.
	RICHE, A. O.	Géologie.
	COUVREUR, A. O.	Physiologie.
	RAY	Botanique.
SECRÉTAIRE	BEAUDUN, I. O.	

A LA MÉMOIRE DE MON PÈRE



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545904_0045

PREMIÈRE THÈSE

SUR LA MÉTHYLHEPTÉNONE NATURELLE ET SES DÉRIVÉS

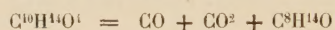
INTRODUCTION

La méthylhepténone naturelle, bien que découverte depuis peu d'années seulement, a cependant été l'objet de nombreux travaux en raison de son étroite connexité avec les alcools et les aldéhydes que l'on rencontre dans les parfums naturels. Elle constitue dans la plupart des cas le premier échelon sur lequel on peut s'arrêter solidement, lorsque, dans l'étude des produits odorants, on procède à leur destruction systématique afin d'analyser leurs débris et de remonter ensuite à leur constitution.

Il était donc de la plus haute importance de fixer tout d'abord l'enchaînement atomique des éléments qui composent cette méthylhepténone : aussi a-t-elle donné lieu aux travaux les plus intéressants et aux controverses les plus vives, pour être finalement reconstituée de toutes pièces et entrer par conséquent dans le domaine des corps synthétiques sur la constitution desquels aucun doute ne saurait planer.

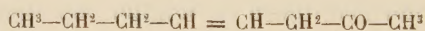
Il ne paraîtra peut-être pas inutile, au début de ce travail dont les dérivés de la méthylhepténone font l'objet, de retracer aussi brièvement que possible l'histoire de cette cétone.

C'est en 1890 que Wallach (1), par la distillation sèche de l'acide cinéolique, obtient pour la première fois une cétone incomplète dont la composition répond à la formule $C^8H^{14}O$: la réaction est quantitative, il se dégage de l'oxyde de carbone, de l'acide carbonique, pendant que distille une huile légère d'odeur pénétrante :

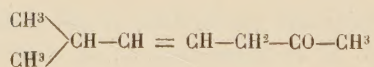


Le corps ainsi isolé réagit à froid sur le permanganate de potasse pour donner de l'acide carbonique et un acide non analysé; il est détruit par la potasse, se combine à la phénylhydrazine et au bisulfite de sodium. Chauffé avec du chlorure de zinc il se déshydrate pour se transformer en un hydrocarbure C^8H^{12} qui est un dihydroxylène; en effet, l'acide nitrique réagit sur ce carbure suivant qu'il est plus ou moins concentré de deux façons différentes : en liqueur diluée il se produit un dérivé mononitré, qui par réduction et acétylation s'identifie à la monoacétine de la métaxylidine; si au contraire, on opère avec de l'acide nitrique additionné d'acide sulfurique, il se fait du dinitrométaxylène et du trinitrométaxylène. Il n'y a donc pas de doute possible sur la nature du produit de déshydratation de la cétone qui est bien un dihydrométaxylène.

Les conclusions que Wallach tire de ses expériences lui permettent de proposer pour le corps cétonique l'une des constitutions :

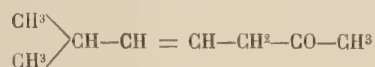


ou bien

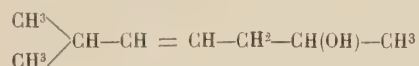


(1) *Ann.*, **258**, 333.

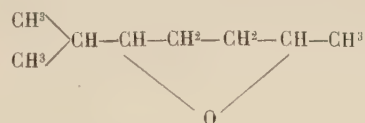
Quelques années plus tard, en 1893, Wallach (1), par réduction à l'aide du sodium et de l'alcool, transforme la cétone en un alcool $C^8H^{16}O$, qui, chauffé avec de l'acide sulfurique dilué s'isomérise en un corps bouillant beaucoup plus bas, mais présentant tous les caractères d'une combinaison saturée. Par analogie avec les résultats qu'il a obtenus en distillant les acides thujacétoniques qui lui ont fourni une cétone $C^9H^{16}O$ dont le produit de déshydratation est un hydropseudocumène, un alcool $C^9H^{17}OH$ dont le produit d'isomérisation est un oxyde saturé, il confirme sa seconde hypothèse sur la constitution de la cétone $C^8H^{14}O$ qui serait :



L'alcool secondaire correspondant serait par suite :



dont l'isomérisation s'expliquerait par la formation intermédiaire d'un glycol, qui, par perte d'eau consécutive à l'hydratation, deviendrait un oxyde saturé de la forme :



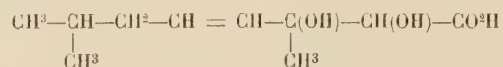
Dans le courant de la même année, Tiemann et Semmler (2) en oxydant le lémonal (3) par le mélange chromique, cons-

(1) *Ann.*, **275**, 474.

(2) *Ber.*, XXVI, 2748.

(3) Je n'emploierai que le mot lémonal pour qualifier l'aldéhyde citriodorique de Dodge qui est également appelée géranial ou citral. Il est regrettable de voir tant de noms appliqués au même produit ; on conçoit les mots géranol — géranial qui indiquent que le géranial est l'aldéhyde de l'alcool géranol : l'origine botanique il est vrai est ainsi altérée. — On comprend mieux lémonol — lémonal (de l'essence de lémon-grass). Quant au terme citral, il est tout au moins superflu.

latent la formation d'une certaine quantité de cette même cétone, à laquelle les nouvelles règles de nomenclature permettent de donner un nom répondant à son caractère de combinaison non saturée : méthylhepténone. Au cours de la même réaction il se produit aussi un dioxacide qui serait :



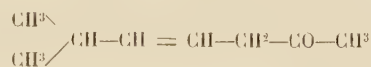
lequel, soumis à la distillation sèche, se décompose en méthylhepténone avec un rendement de 30 %, environ.

D'autre part la saponification du nitrile lémonique est loin d'être quantitative : si le rendement en acide lémonique est faible, c'est qu'il se produit en même temps un alcool bouillant à 175°, identique à celui de Wallach, qui par oxydation est transformé en méthylhepténone.

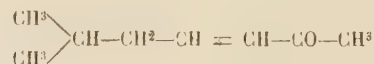
Cette cétone appartient donc, comme on voit, aux tout premiers produits de destruction de tous les corps de la série du lémonol.

Pour caractériser la méthylhepténone, Tiemann et Semmler décrivent un dérivé cristallisé obtenu en traitant une molécule de cétone par la solution bien refroidie de trois molécules de brome dans deux molécules de soude diluée. Il se dépose une huile qui se prend rapidement en une masse de cristaux fusibles à 98°.99° de la composition $\text{C}^8\text{H}^{13}\text{Br}^3\text{O}^2$.

De leurs expériences ces savants concluent qu'il y a lieu de choisir pour la méthylhepténone entre les deux formules :

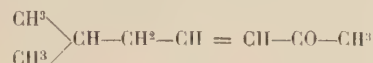


et



La seconde de ces formules représente une isoamylidène-

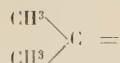
acétone : Barbier et Bouveault (1) condensent l'aldéhyde isovalérique avec l'acétone en présence de soude étendue et isolent une cétone incomplète $C^8H^{16}O$, donnant à l'oxydation de l'acide isovalérique : par déshydratation, il ne se forme pas de dihydrométaxylène et le brôme et la soude ne conduisent à aucun résultat. Comme cette cétone synthétique ne peut avoir d'autre constitution que :



la seconde formule de Tiemann et Semmler doit être rejetée.

Peu de temps après, ces mêmes auteurs (2) retirent de l'essence Lémon-grass une cétone qui possède toutes les propriétés de la méthylhepténone d'oxydation du lémonal et du lémonol, sauf qu'il est impossible d'en faire le dérivé brômé cristallisé (3). Ils concluent forcément de cette réaction négative à la non-identité des deux corps.

L'oxydation chromique du lémonal fournit à Barbier et Bouveault (4) de l'acide formique, de l'acide acétique, de la méthylhepténone et un acide méthylhepténone-carbonique. Une oxydation plus profonde permet également de caractériser l'acide térébique. Ils concluent de ces faits que la méthylhepténone doit renfermer l'enchaînement :



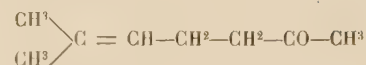
(1) *Comptes Rendus*, 118, 498.

(2) *Comptes Rendus*, 118, 983.

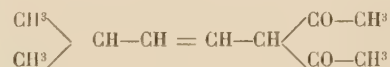
(3) Au Laboratoire de M. Barbier on a essayé à maintes reprises de préparer ce dérivé brômé « caractéristique ». Toutes les tentatives ont échoué. On verra plus loin que Tiemann et Krüger ont également abandonné ce corps, tellement instable, qu'on est en droit de se demander s'il est possible de l'isoler.

(4) *C. R.*, 118, 1050.

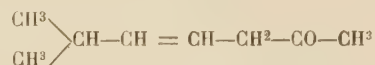
et proposent la constitution :



Oxydé dans les mêmes conditions le licaréol (1) donne de la méthylhepténone identique à la précédente, de l'acide méthylhepténone-carbonique et de l'acide térébique (2). Tiemann et Kruger (3) en condensant l'acétylacétone avec l'aldéhyde isovalérique préparent une méthyléthylone-hepténone :



dont la combinaison calcique distillée dans un courant de vapeur d'eau perd les éléments de l'acide acétique et se transforme en une méthylhepténone :



qui n'est identique ni avec la cétone naturelle, ni avec celle de synthèse de Barbier et Bouveault.

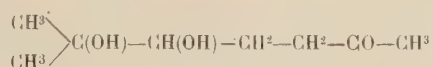
Ces auteurs donnent comme dérivé caractéristique de la méthylhepténone naturelle la semicarbazone fusible à 136°-138° et reconnaissent que le dérivé tribromé est de peu d'intérêt en raison de son extrême instabilité. Enfin ils arrivent à la même conclusion que Barbier et Bouveault relativement à la constitution de la méthylhepténone naturelle.

(1) *C. R.*, 148, 1208.

(2) Il a été reconnu depuis que la formation d'acide térébique dans l'oxydation de ces corps doit être attribuée à la présence du terpinéol dans la matière première.

(3) *Ber.*, XXVIII, 2115.

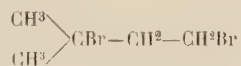
On doit à G. Wagner (1) une méthode précieuse d'investigation en chimie organique : elle repose sur ce fait que le permanganate de potasse en solution très diluée et à froid réagit sur les composés incomplets de façon à fixer sur chaque double liaison une molécule d'eau et un atome d'oxygène, par conséquent deux oxhydryles ; conformément à ce principe, Tiemann et Semmler (2) traitent la méthylhepténone par le permanganate, et sans isoler le glycol :



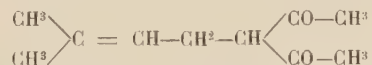
ils font suivre cette première opération d'une oxydation chromique qui produit la rupture de la molécule en deux débris, l'un l'acétone, l'autre l'acide lévulique.

Tous les travaux que je viens de citer avaient contribué à établir analytiquement la constitution de la méthylhepténone : la synthèse seule pouvait en démontrer l'exactitude absolue. C'est à Barbier et Bouveault (3) que nous en devons la réalisation :

Jpatyeff (4) en traitant le diméthylallène par l'acide bromhydrique en solution acétique a obtenu le dibromure.



Faisant réagir sur ce corps deux molécules d'acétylacétone sodée, Barbier et Bouveault préparent une dicétone :



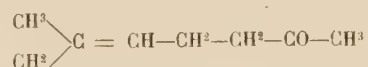
(1) *Ber.*, XXI, 4230, 3347, 3336, etc.

(2) *Ber.*, XXVIII, 2126.

(3) *C. R.*, **122**, 1422.

(4) *Journ. Soc. Phys. et Chim. Russe*, XXVIII, 312.

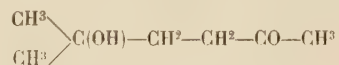
qui, chauffée avec de la soude concentrée, perd de l'acide acétique et se transforme en une cétone :



absolument identique à la méthylhepténone naturelle.

En 1897, enfin, Verley (1) montre que le lémonal se dédouble par ébullition avec les alcalis en méthylhepténone et acétaldéhyde : le rendement est assez satisfaisant pour faire de cette réaction une méthode de préparation avantageuse de la méthylhepténone (2).

Verley fait également une nouvelle synthèse de la méthylhepténone naturelle en faisant agir l'acétone et le zinc sur l'iodure de l'alcool acétylpropylique de Lipp (3). Au bout de plusieurs mois de contact, il isole l'alcool tertiaire :



qui à la distillation perd de l'eau, se transforme en un oxyde incomplet isomère de la cétone à laquelle on repasse par l'action successive de l'acide iodhydrique et de la soude.

La méthylhepténone naturelle se prête admirablement aux réactions classiques de Claisen : après avoir constaté qu'elle se condense aisément avec l'éther acétique en présence du sodium et étudié quelques-uns des dérivés immédiats de l'acétylméthylhepténone, en collaboration avec M. Barbier, j'ai été conduit à suivre deux autres voies tout

(1) *Bull.*, XVII, 175.

(2) Au Laboratoire de M. Barbier, bien avant le mémoire de Verley on préparait la méthylhepténone en chauffant le lémonal avec de l'eau en autoclave à 200°-210°. Ce procédé est décrit dans un pli cacheté déposé à la Société chimique de Paris, par Barbier et Bouveault, à la date du 22 février 1896.

(3) *Ber.*, XXII, 1197.

aussi fructueuses, celle de la condensation avec l'éther oxalique, et celle avec l'éther formique.

De plus, le caractère incomplet des corps obtenus m'a permis de tenter la fermeture cyclique de certains d'entre eux et de remonter ainsi au voisinage immédiat des cétones terpéniques.

La partie expérimentale de ce travail sera divisée en quatre parties :

1° Condensation de la méthylhepténone avec l'éther acétique. Acétylméthylhepténone ;

2° Condensation avec l'éther oxalique. Acide méthylhexénone pyruvique ;

3° Condensation avec l'éther formique. Méthyloctadièneoneol ;

4° Dérivés cycliques de l'acétylméthylhepténone et du méthyloctadièneoneol.

Il me reste, au moment d'exposer le résultat de mes recherches, un bien agréable devoir à remplir : c'est avec un intérêt de tous les instants que M. le professeur Barbier a suivi le cours de mes travaux, me prodiguant ses conseils éclairés et ses encouragements. Qu'il me permette de lui présenter ici l'hommage de ma profonde gratitude.

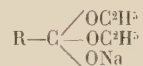
Je ne saurais oublier non plus que MM. Auguste et Louis Lumière ont mis généreusement à ma disposition les matières premières, souvent très onéreuses, nécessaires à la préparation des corps décrits dans cette étude. Je tiens à leur en exprimer ma bien vive reconnaissance.

PREMIÈRE PARTIE

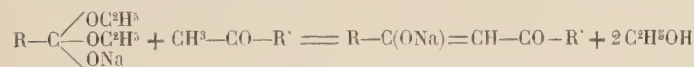
Acétylméthylhepténone

La découverte des β dicétones par le regretté A. Combes et l'étude magistrale qu'il a laissée du premier terme de cette nouvelle classe de corps, l'acétylacétone, ont ouvert en 1887 un vaste champ d'investigations qui, aujourd'hui encore, est loin d'être épuisé grâce à la méthode générale de préparation des corps β cétoniques dont Claisen a enrichi notre domaine scientifique. L'application de cette méthode semble pour ainsi dire n'avoir pas de limites : toute cétone, en effet, qui renferme le groupement terminal $\text{CO}-\text{CH}^3$, présente par sa constitution même un point d'attaque extrêmement faible et se prête à la condensation avec un éther-sel au contact de l'éthylate de sodium ou même du sodium métallique.

On admet généralement aujourd'hui que l'éthylate de sodium se fixe tout d'abord sur l'éther-sel pour donner une sorte d'ortho-dérivé de la forme :



qui réagit ensuite sur la cétone avec élimination d'alcool :

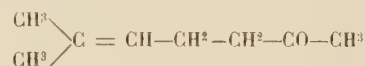


Enfin l'eau détruit le dérivé sodique avec mise en liberté de la dicétone $R-CO-CH^2-CO-R'$.

Les dicétones dans lesquelles R' est un radical saturé sont nombreuses : on ne connaît par contre qu'une seule substance possédant un radical incomplet, c'est celle que Claisen (1) a obtenue comme produit secondaire dans la condensation de l'acétone avec l'éther acétique : une partie de l'acétone au contact de l'éthylate ou du sodium lui-même se transforme en oxyde de méesityle et la cétone incomplète ainsi formée, présentant elle-même le groupement final $CO-CH^3$, est attaquée à son tour pour donner naissance à la méthyle-2 heptène-2 dione-4,6.

Ce corps n'a pas été étudié très complètement et ne semble pas être aisé à préparer au départ de l'oxyde de méesityle lui-même, qui se prête mal à la condensation, probablement en raison du voisinage trop immédiat du carbonyle et de la double liaison. J'ai fait la même remarque pour la méthylhepténone synthétique qui présente une structure atomique du même genre et qui résiste également à la condensation pour le même motif.

Dans la méthylhepténone naturelle :



la double liaison est assez éloignée du groupement fonctionnel pour qu'elle ne puisse en aucune façon troubler la réaction : aussi la condensation de cette cétone avec l'éther acétique donne-t-elle des résultats, qui, sans être théoriques, sont pourtant suffisants et permettent la préparation de l'acétylméthylhepténone en quantité convenable.

Préparation de l'acétylméthylhepténone. — Dans un mélange de 250 grammes de méthylhepténone et de

(1) *Berichte*, XXII, 4012.

500 grammes d'éther acétique, j'introduis en une seule fois 46 grammes de sodium coupé en fines tranches : au bout de peu de temps une assez vive réaction se déclare, qu'il est nécessaire d'entretenir lorsqu'elle se calme, en portant le ballon sur un bain-marie chauffé. Toute l'opération doit être terminée en une heure et demie et à ce moment il ne doit plus rester de sodium non attaqué. Je verse alors le contenu du récipient dans 500 grammes d'acide acétique à 50 % et après agitation et séparation des deux couches je distille tout d'abord l'excès d'éther acétique au bain-marie, puis le résidu au vide. Il passe peu de chose jusqu'à 100° sous une pression de 15 millimètres et à cette température on recueille à part tout ce qui distille jusqu'à 130° sous la même pression et qui constitue l'acétylméthylhepténone brute. Quant au liquide visqueux qui reste dans le ballon, il est mis de côté et sera étudié ultérieurement.

La dicétone brute est combinée à l'acétate de cuivre, soit en la faisant digérer avec une solution saturée de ce sel, soit en la traitant par le mélange d'acétate de sodium et de sulfate de cuivre dans les proportions de :

250	grammes	acétylméthylhepténone
800	—	sulfate de cuivre à 30 %
800	—	acétate de sodium à 30 %

J'agite vigoureusement jusqu'à ce que la combinaison cuivrique soit bien formée en aussi petits grains que possible afin qu'aucune partie de la dicétone ne reste emprisonnée mécaniquement, ce qui diminuerait naturellement le rendement. Après filtration, lavage à l'eau, le sel de cuivre est dissous dans trois fois son poids d'alcool à 96° à l'ébullition. Par refroidissement il se fait un magma cristallin qui est encore essoré, lavé à l'alcool froid, puis finalement séché à la température ordinaire.

Ainsi préparée la combinaison cuivrique est suffisamment

pure pour l'usage courant, toutefois, avant de l'analyser, je l'ai fait cristalliser à nouveau dans l'alcool absolu, puis séchée pendant douze heures à l'étuve à 400°. Dans cet état le sel se présente sous l'aspect d'une poudre cristalline bleu pâle fusible à 133°-134°.

Le dosage du cuivre a été fait en décomposant la combinaison par l'acide nitrique dilué, évaporant à sec, reprenant par l'acide nitrique concentré et calcinant finalement l'oxyde déposé :

Matière	0,4250
CuO.	0,0846
Trouvé :	Calculé pour $(C^{10}H^{15}O^2)_2Cu$
Cu %	15,83 - 15,87

Pour régénérer la dicétone de cette combinaison, je mets celle-ci dans un décanteur, en suspension dans l'eau, et je la recouvre d'une couche d'éther, puis je fais tomber peu à peu la quantité calculée d'acide sulfurique à 45 % en agitant fréquemment. Quand la couche inférieure a pris la nuance franche du sulfate de cuivre, la décomposition est terminée, il ne reste plus alors qu'à laver la couche éthérée à l'eau, à chasser le dissolvant et à rectifier la cétone au vide. Elle distille exactement à 114°-115° sous une pression de 45 millimètres. On peut à la rigueur opérer cette distillation à la pression normale, mais il se forme dans ce cas un léger dépôt charbonneux qui indique une décomposition partielle, bien que le point d'ébullition soit parfaitement fixe à 233°-235°.

L'acétylméthylhepténone est un liquide incolore, d'odeur forte et aromatique, peu agréable; elle est colorée en rouge foncé par le perchlorure de fer, donne des combinaisons cristallisées avec les sels de nickel et de cobalt en présence d'un acétate, se dissout dans les alcalis à froid et est régénérée de ses solutions alcalines par l'acide acétique. Une petite élévation de température provoque un commencement

de décomposition et si l'on vient à chauffer à l'ébullition, le liquide clair et limpide à froid se trouble et l'on ne tarde pas à percevoir l'odeur de la méthylhepténone.

Les analyses de la dicétone distillée au vide ont donné les résultats suivants :

	I	II	
Matière . . .	0,2731	0,2780	
CO ²	0,7175	0,7307	
H ² O	0,2418	0,2451	
Trouvé :	I	II	Calculé pour C ¹⁰ H ¹⁶ O ²
C %	71,65	71,33	71,43
H %	9,84	9,78	9,53

Sa densité a été trouvée : $D_0 = 0,954$.

Réfraction moléculaire. — La réfraction moléculaire de l'acétylméthylhepténone est anormale et ne correspond ni à la forme dicétonique, ni à la forme tautomérique alcool tertiaire avec deux liaisons éthyléniques. Ce n'est pas la première fois que l'on constate une différence sensible entre les observations faites au réfractomètre et les chiffres que fournit le calcul des réfractions atomiques : je citerai par exemple le lémonal (1) qui s'écarte également et dans le même sens de la théorie.

Afin d'éviter toute cause d'erreur, j'ai fait les mesures d'angle avec trois échantillons d'acétylméthylhepténone provenant de trois préparations différentes. Voici le résultat de ces observations :

Échantillon I	Échantillon II
$D \frac{13}{4} = 0,9457$	$D \frac{13}{4} = 0,9458$
$n_D = 1,48476$	$n_D = 1,48426$
$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d} = 50,88$	$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d} = 50,83$

(1) SEMMLER. — *Berichte*, XXIV, 902. — TIEMANN ET KRÜGER. — *Berichte*, XXVI, 2709.

Échantillon III

$$D \frac{43}{4} = 0,9457$$

$$n_D = 1,48476$$

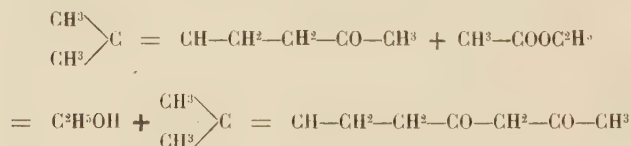
$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d} = 50,88$$

La réfraction moléculaire calculée étant :

Forme dicétonique	48,11
Forme tautomérique	49,05

Je n'ai pas d'explication satisfaisante à donner de ces résultats anormaux, je me borne à les constater.

Ainsi que son mode de préparation et ses propriétés l'indiquent, le corps que nous venons de décrire est une β dicétone et la réaction de la méthylhepténone sur l'éther acétique peut se formuler :



Conformément aux règles actuelles de nomenclature on devra le nommer : méthyle-2, nonène-2, dione-6, 8.

Les opérations sur 250 grammes de méthylhepténone rendent en général de 125 à 140 grammes de dicétone pure ; il est extrêmement important de veiller à la qualité de l'éther acétique employé qui ne doit être ni acide ni alcoolique. J'ai eu l'occasion de me servir d'un éther renfermant une proportion de plus de 2 0/0 d'alcool, les rendements ont été déplorables et la réaction tumultueuse.

Quoi qu'on fasse cependant il se produit toujours des portions supérieures que j'ai eu soin de recueillir et de rectifier spécialement : au bout d'un nombre considérable de

distillations au vide j'ai isolé un corps de nature cétonique bouillant à 172°-175° sous 17 millimètres qui a été analysé :

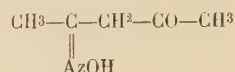
Matière	0,2096	
CO ²	0,6282	
H ² O	0,2132	
Trouvé :		Calculé pour C ¹⁶ H ²⁶ O
C %	82,05	82,05
H %	11,30	11,11

Cette composition répond exactement à la soudure de deux molécules de méthylhepténone avec élimination d'une molécule d'eau : $(C^8H^{14}O)^2 = H^2O + C^{16}H^{26}O$. La condensation paraît très normale, si l'on rapproche de ce fait la formation d'oxyde de mésityle dans la préparation de l'acétylacétone par la méthode de Claisen : je n'ai pas cru devoir étudier cette cétone doublée qui ne rentrait pas dans les limites du cadre que je m'étais tracé.

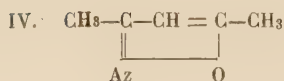
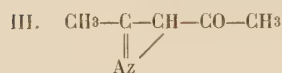
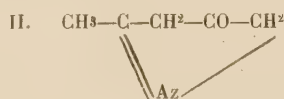
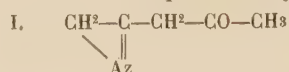
C'est évidemment à la réaction secondaire que je viens de signaler qu'il faut attribuer le rendement somme toute assez faible que j'obtiens en acétylméthylhepténone : afin de l'éviter ou de la supprimer, j'ai tenté la condensation de l'éther acétique et de la méthylhepténone en présence d'éthylate de sodium d'abord sec, en suspension dans l'éther, puis en dissolution dans l'alcool : dans l'un et l'autre cas il ne se forme que des quantités dérisoires de dicétone, de sorte que, comme de deux maux il faut choisir le moindre, c'est encore uniquement le sodium métallique que l'on devra employer.

Isoxazol et dioxime de l'acétylméthylhepténone. — L'hydroxylamine devrait, suivant les proportions employées, donner avec les dicétones 4,3 une monoxime ou une dioxime : l'expérience cependant nous apprend que si la dioxime s'isole aisément, il n'en est pas de même de la monoxime, qui se forme selon toute vraisemblance au début de la réaction, mais

qu'aussitôt faite elle perd les éléments d'une molécule d'eau. C'est à Claisen que l'on doit la description de cette nouvelle classe de corps auxquels il a donné le nom générique d'« Isoxazols ». Si nous prenons la monoxime de la plus simple des dicétones 1,3 :



nous pourrons concevoir les quatre anhydrides suivants :



Les formules I et II doivent être rejetées immédiatement, puisque le dibenzoylméthane : $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_5$, qui ne contient pas les éléments nécessaires à une semblable élimination d'eau, est cependant apte à fournir un isoxazol.

Le troisième schéma représente une véritable cétone : or, il n'est pas possible de caractériser un oxygène cétonique dans les isoxazols, puisque, même le perchlorure de phosphore est impuissant à substituer du chlore à cet oxygène. Il ne reste donc que le quatrième schéma qui est aussi celui qui a été généralement admis.

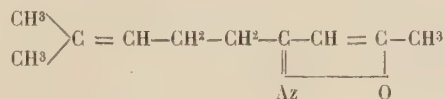
La dioxime et l'isoxazol de l'acétylméthylhepténone prennent naissance dans la même réaction : quelle que soit la proportion d'hydroxylamine que l'on emploie, il n'est pas possible d'éviter la formation de l'anhydride.

Isoxazol. — Je fais dissoudre dans le moins d'eau possible deux molécules de chlorhydrate d'hydroxylamine et deux molécules de bicarbonate de sodium, puis j'ajoute une molécule de dicétone et autant d'alcool qu'il est nécessaire pour avoir une liqueur homogène, ensuite le tout est porté pendant une heure environ au bain-marie.

J'ai isolé après traitement à l'eau un liquide d'odeur pénétrante dont une bonne moitié a passé au vide sous 15 millimètres de 118° à 119°. Le résidu n'a pas tardé à cristalliser. La portion 118° à 119° rectifiée à nouveau bout à la même température et donne à l'analyse les résultats suivants :

I		II	
Matière . . .	0,2640	Matière . . .	0,2634
CO ²	0,7052	Pression . .	733 ^{mm} / _m
H ² O.	0,2181	Tempér. . .	14°
		Azote. . . .	20 ^{cc} ,3
Trouvé :		Calculé pour C ¹⁰ H ¹⁵ AzO	
C %	72,84		72,72
H %	9,18		9,10
Az %	8,70		8,48

le corps constitue donc l'isoxazol de la dicétone :



Réfraction moléculaire de l'isoxazol. — Il était intéressant de savoir si les résultats anormaux obtenus pour la réfraction moléculaire de la dicétone s'observeraient également dans ses dérivés; j'ai constaté que l'isoxazol possède un indice de réfraction parfaitement régulier.

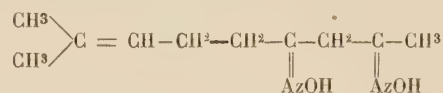
$$D \frac{43}{4} = 0,9494$$

$$n_D = 1,47667$$

$$\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{M}{d} = 49,05$$

$$\text{Calculé : } 49,02$$

Dioxime de l'acétylméthylhepténone. — Ainsi que je l'ai dit plus haut le résidu de la distillation de l'isoxazol se prend en une masse cristalline par le refroidissement. Afin de débarrasser les cristaux de traces de l'isoxazol qu'ils auraient pu retenir, ils ont été étendus sur une plaque de plâtre, puis dissous dans le benzène bouillant. Après deux cristallisations dans ce véhicule, j'ai obtenu de fines aiguilles argentées fusibles à 109°-110°, solubles dans les alcalis et présentant la composition de la dioxime.



Analyse :

Matière.	0,2770
CO ²	0,6113
H ² O.	0,2273

Trouvé :	Calculé pour C ¹⁰ H ¹⁸ Az ² O	
C %	60,20	60,60
H %	9,43	9,09

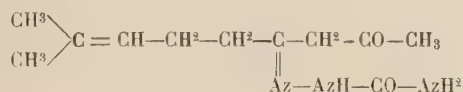
Semicarbazide et Acétylméthylhepténone. — Bouveault (1) a constaté que le produit de condensation de l'acétyl-acétone avec la semicarbazide se faisait avec élimination de deux molécules d'eau et formation d'un anhydride interne absolument comparable aux pyrazols : il était intéressant de voir si cette réaction était générale pour les dicétones 4,3 et je puis confirmer la chose en ce qui concerne l'acétylméthylhepténone. Lorsqu'on agite proportions équimoléculaires de chlorhydrate de semicarbazide, d'acétate de potassium et de dicétone en liqueur aqueuse, il se fait une huile épaisse qui au bout de quelques heures devient solide. Par cristallisation dans l'alcool méthylique j'obtiens de fines aiguilles groupées en rosaces, d'aspect mat, fusibles à 88° — 89°. Ce point de

(1) *Bulletin*, XIX, 3^e série, 77.

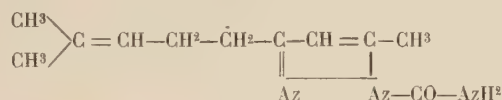
fusion peu élevé, alors qu'en général les semicarbazones ne se liquéfient qu'à assez haute température, laissait prévoir la formation d'un anhydride, ce que l'analyse vient pleinement confirmer:

I		II	
Matière . . .	0,2930	Matière . . .	0,2652
CO ²	0,6831	Pression . . .	748 m/m
H ² O.	0,2218	Tempér. . . .	43°
		Azote	47°c,5
Trouvé :		Calculé pour C ¹⁴ H ¹⁷ Az ² O	
C %	63,58		63,76
H %	8,41		8,21
Az %	20,80		20,30

Il se forme donc dans cette réaction tout d'abord une semicarbazone



puis par élimination d'une deuxième molécule d'eau, ainsi que cela se passe pour les dérivés de l'hydrazine nous obtenons l'urée du pyrazol correspondant :



J'aurai l'occasion de revenir sur ce produit de condensation lorsque je décrirai l'isomère cyclique de l'acétylméthylhepténone, qui donne avec la semicarbazide une véritable semicarbazone.

Produits de substitution de l'Acétylméthylhepténone. — En tant que dicétone 4,3, l'acétylméthylhepténone possède

deux atomes d'hydrogène mobiles, dont l'un au moins est aisément remplaçable par un métal. On doit donc pouvoir par double décomposition du dérivé métallique avec un iodure alcoolique obtenir les homologues de la dicétone : je me suis borné à étudier l'action de l'iodure d'éthyle sur le composé sodé, puis celle de l'éther monochloracétique. La première réaction se passe normalement et nous conduit à l'homologue éthylique de l'acétylméthylhepténone ; la seconde au contraire est de nature plus complexe par suite de la rupture qui se produit dans la chaîne.

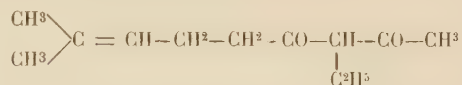
Éthylacétylméthylhepténone. — Dans la dissolution alcoolique de 23 grammes de sodium je fais tomber 168 grammes de dicétone et aussitôt après 142 grammes d'iodure d'éthyle. Le récipient est porté sur un bain-marie et chauffé jusqu'à réaction neutre, ce qui dure environ deux heures. Après avoir chassé l'alcool et précipité par l'eau, l'huile surnageante est recueillie et distillée au vide. Elle passe entièrement de 133° à 136° sous 15 millimètres.

Analyse :

Matière	0,2242
CO ²	0,6023
H ² O	0,2070

Trouvé :	Calculé pour C ¹² H ²⁰ O ²
C %	73,26 73,47
H %	18,26 18,21

L'éthylacétylméthylhepténone :



constitue un liquide incolore, d'odeur assez forte, bouillant ainsi que l'ai dit à 133°-136° sous 15 millimètres ; elle est

colorée en rouge sombre par le perchlorure de fer, ne se dissout pas dans les alcalis et ne donne que difficilement une combinaison cuivrique. La substitution du radical alcoolique à l'un des hydrogènes mobiles a donc fortement atténué les propriétés acides de la dicétone.

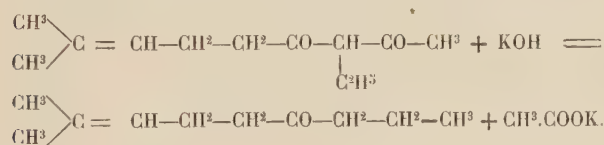
Si l'on fait bouillir l'acétylméthylhepténone avec les alcalis elle se dédouble simplement en méthylhepténone et acide acétique : il n'en est pas de même du dérivé éthylé qui ne peut évidemment plus donner de méthylhepténone.

Je chauffe 60 grammes de la dicétone substituée avec 400 grammes de potasse à 10 % au réfrigérant ascendant pendant deux heures, puis j'entraîne le produit de la réaction par un courant de vapeur d'eau : il se rassemble dans le récipient une huile légère, d'odeur agréable, qui bout à 203°-205° à la pression normale :

Analyse :

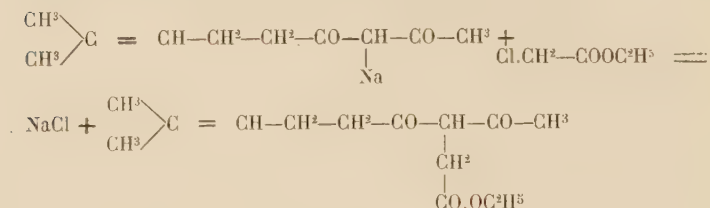
Matière.	0,2262	
CO ₂	0,6445	
H ₂ O	0,2392	
Trouvé :		Calculé pour C ¹⁰ H ¹⁸ O
C %	77,71	77,92
H %	11,74	11,62

La réaction dans laquelle s'est formée cette nouvelle cétone s'exprime de la façon suivante :



Nous rencontrerons encore la méthyle-2 nonène-2 one-6 au cours de cette étude lorsque nous tenterons de saponifier le nitrile éthylé dérivé de l'isoxazol du méthylocténonal et nous identifierons à ce moment les deux produits.

Éther monochloracétique et acétylméthylhepténone. —
Théoriquement l'action de l'éther monochloracétique sur le sel de sodium de la dicétone est très simple :



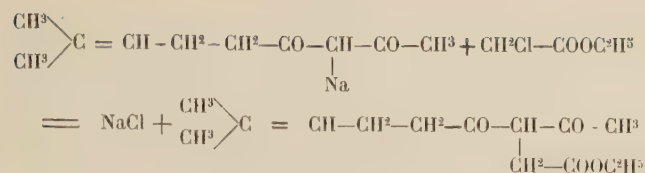
La constitution même de l'éther ainsi obtenu montre clairement qu'il ne peut pas être stable et l'on conçoit fort bien qu'au fur et à mesure de sa formation il puisse perdre les éléments de l'acide acétique pour donner un acide cétonique.

L'expérience cependant montre qu'à côté de cette réaction principale il s'en fait une autre par suite de la rupture de la molécule entre le carbonyle — 6 et le CH dicétonique. On dissout 23 grammes de sodium dans 250 grammes d'alcool absolu et l'on fait tomber dans cette solution d'éthylate, 168 grammes d'acétylméthylhepténone, puis 122 grammes d'éther monochloracétique. Au bout de deux heures d'ébullition au bain-marie on distille l'alcool, précipite par l'eau et rectifie l'huile surnageante au vide.

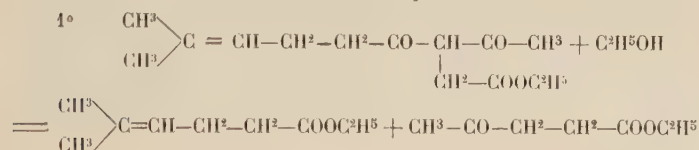
J'ai ainsi pu isoler trois fractions sous 45 millimètres :

- I. — Avant 120°
- II. — 120° — 150°
- III. — 150° — 170°

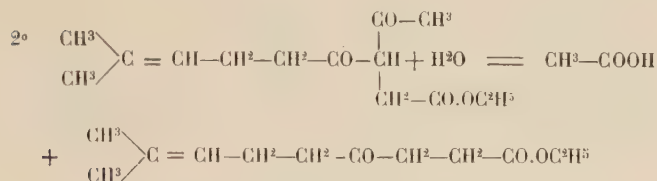
De l'étude des trois fractions que nous allons aborder maintenant il résulte que la réaction de l'éther monochloracétique sur le dérivé sodé de la dicétone se passe de la façon suivante ; il se forme tout d'abord un éther d'acide dicétonique :



Cet éther se dédouble de deux façons différentes :



et



D'après la première équation nous devons trouver l'éther d'un acide non saturé et l'éther de l'acide lévulique ; d'après la seconde il nous faudra reconnaître la présence d'un éther d'acide cétonique.

I. — *Acide méthyle-2 hexénoïque.* — Rectifiée à la pression ordinaire la première fraction m'a donné 403 grammes (correspondant aux quantités indiquées plus haut) d'un produit passant de 180° à 185°, dont l'analyse a été faite après une dernière distillation au cours de laquelle j'ai recueilli la presque totalité de la substance de 182° à 184° :

Matière	0,2728	
CO ²	0,6856	
H ² O.	0,2542	
Trouvé :		Calculé pour C ⁹ H ¹⁶ O ²
C %/o.	68,54	68,46
H %/o.	10,35	10,26

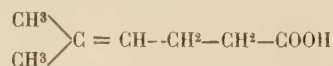
Le corps ainsi purifié constitue un liquide d'odeur agréable de fruits dont la densité a été trouvée : $D_0 = 0,928$. J'ai chauffé 20 grammes de cet éther avec un poids égal de potasse dissoute dans l'alcool : au bout d'une heure d'ébullition au réfrigérant ascendant l'alcool a été distillé et le résidu versé dans l'eau. Après épuisement de la liqueur alcaline par l'éther, pour éliminer les corps neutres qui auraient pu se former, j'ai acidifié, puis extrait de nouveau à l'éther et obtenu ainsi un produit acide, d'odeur forte rappelant celle de l'acide œnanthique, qui, rectifié à la pression ordinaire, a passé de 216° à 218° .

Analyse :

Matière	0,2743
CO ²	0,6524
H ² O.	0,2553

Trouvé :		Calculé pour C ⁷ H ¹² O ²
C %	65,22	65,62
H %	9,54	9,38

Le mode de formation de cet acide ne laisse aucun doute sur sa constitution qui est :



J'aurai l'occasion de l'étudier plus complètement car nous le rencontrerons lorsque nous saponifierons le nitrile isomérique de l'isoxazol du méthyl octénal. Rappelons seulement qu'il possède la composition de l'acide téraérylique que Fittig et Krafft (1) ont obtenu par la distillation sèche de l'acide terpénylique.

II. — *Acide lévulique*. — La partie qui distille de 120° à 150° sous 15 millimètres a été soumise à des fractionne-

(1) *Annalen*, 208, 82.

ments répétés et j'ai fini, en rejetant successivement ce qui passait au-dessous de 200° et au-dessus de 240° à la pression normale, par isoler quelques grammes d'un éther bouillant à 200°-205°, qui saponifié m'a donné un acide cétonique dont la phénylhydrazone a été caractérisée par son point de fusion 407°, correspondant exactement à l'acide lévulique.

III. — *Acide méthyle — 2 nonène — 2 one — 6 oïque.* — La fraction 450°-470° fournit par une nouvelle rectification 65 grammes d'un éther bouillant à 452°-454° sous 15 millimètres.

Analyse :

Matière	0,2632
CO ₂	0,6526
H ₂ O.	0,2313

Trouvé :		Calculé pour C ¹² H ²⁰ O ³
C %	67,62	67,92
H %	9,65	9,43

La composition de ce corps répond à celle d'un éther d'acide cétonique : il possède une odeur très prononcée rappelant celle de l'eau-de-vie de marc de raisin. Sa densité a été trouvée $D_0 = 0,9888$.

Lorsqu'on le met en contact avec la phénylhydrazine il se produit un échauffement assez vif et au bout de peu de temps il se sépare des cristaux qui, dissous dans l'alcool, se déposent par refroidissement en aiguilles légèrement jaunes fusibles à 92°-93°. La formation d'une phénylhydrazone caractérise nettement la fonction cétonique de cet éther.

La saponification par la potasse alcoolique est très rapide ; au bout d'une heure d'ébullition avec son poids de potasse dissoute dans l'alcool l'éther est transformé en acide : après distillation de l'alcool, et neutralisation par l'acide sulfurique dilué j'obtiens une huile lourde qui cristallise par l'action prolongée du froid. Les cristaux sont essorés sur

plâtre puis dissous dans une très petite quantité d'alcool méthylique chaud, d'où il se dépose, si l'on refroidit à 4° ou 5° au-dessous de 0°, de fines aiguilles soyeuses qu'il est nécessaire de faire cristalliser une fois encore dans la ligroïne.

Ainsi purifié le corps fond à 57° et donne à l'analyse les résultats suivants :

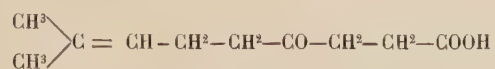
Matière	0,2594	
CO ²	0,6128	
H ² O	0,2078	
Trouvé :		Calculé pour C ¹⁰ H ¹⁶ O ³
C %	64,63	65,22
H %	8,90	8,69

Semicarbazone de l'acide cétonique. — Afin de bien caractériser la fonction cétonique de cet acide j'en ai préparé la semicarbazone : 2 grammes 8 de chlorhydrate de semicarbazide, poids égal d'acétate de potassium ont été dissous dans 40 grammes d'eau, puis j'ai ajouté à cette liqueur 3 gr. 5 d'acide cétonique dissous dans un peu d'alcool méthylique. Le produit de condensation cristallisé dans le même véhicule se dépose en aiguilles nacrées fusibles à 135°-136° :

Analyse :		
Matière	0,3010	
CO ²	0,6035	
H ² O	0,2186	
Trouvé :		Calculé pour C ¹¹ H ¹⁰ Az ³ O ³
C %	54,62	54,76
H %	8,07	8,21

Je crois avoir établi avec toute la précision désirable la fonction cétonique de l'éther de la troisième fraction, ainsi que celle de l'acide correspondant : la constitution de cet acide résulte nettement de son mode de formation et ne peut

pas être autre que celle de l'acide méthyle — 2 nonène —
2 one — 6 oïque :

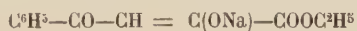


L'acétylméthylhepténone traitée par l'acide sulfurique concentré s'isomérise en une dicétone cyclique : logiquement j'aurais dû décrire ici-même cette réaction, mais, comme on le verra plus loin, le méthylocténonal s'isomérise également en un dérivé cyclique : j'ai donc cru devoir réunir, pour plus de clarté dans l'exposition, tout ce qui a trait à l'obtention de chaînes fermées, en un chapitre spécial, que l'on trouvera à la fin de cette étude.

DEUXIÈME PARTIE

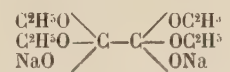
Condensation de la méthylhepténone avec l'éther oxalique

Claisen (1) a montré que si l'on condense une molécule d'acétophénone avec une molécule d'éther oxalique en présence d'une molécule d'éthylate de sodium on obtient le sel de sodium de l'éther benzoylpyruvique :



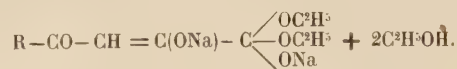
qui, traité par l'eau, régénère l'éther lui-même. Vient-on à tenter la saponification de cet éther par les procédés ordinaires, les résultats sont très defectueux, et s'il est possible d'isoler une petite quantité d'acide β dicétonique, la majeure partie de l'éther est cependant scindée en ses composants, acide oxalique et acétophénone.

La réaction est différente quand, au lieu d'une molécule d'éthylate, on en emploie deux ; il se forme vraisemblablement dans ce cas le produit d'addition d'éther oxalique et d'éthylate :

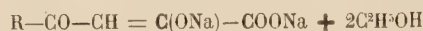


(1) *Berichte*, XXI, 1131.

qui se condense avec l'acétone de la façon suivante :



L'eau détruit ce dérivé intermédiaire et le transforme en un sel disodique d'un acide β dicétonique :



Ces considérations purement théoriques, puisqu'il n'a pas été possible d'isoler les ortho-dérivés dont l'instabilité saute aux yeux, trouvent cependant dans les faits d'expérience leur pleine justification.

Lorsque j'ai tenté de condenser la méthylhepténone avec l'éther oxalique en présence d'une molécule d'éthylate de sodium, j'ai isolé l'éther éthylique d'un acide β dicétonique; en employant deux molécules d'agent condensant, c'est l'acide lui-même qui s'est fait, dans des conditions, du reste, bien plus avantageuses.

Méthylhéxénone pyruvate d'éthyle. — A la dissolution de 23 grammes de sodium dans 250 grammes d'alcool absolu, j'ajoute, en refroidissant, tout d'abord une molécule de méthylhepténone, puis peu à peu, la quantité correspondante d'éther oxalique. Après un repos de quarante-huit heures à froid, il s'est formé un léger dépôt de sel de sodium, dont la plus grande partie est toutefois restée en dissolution; sans faire aucune séparation, tout le produit de la réaction est versé dans trois litres d'eau froide. J'épuise alors à l'éther qui enlève l'éther oxalique, la méthylhepténone inaltérée, ainsi que les corps neutres provenant de la condensation de la méthylhepténone, puis j'introduis dans la liqueur alcaline la quantité calculée d'acide acétique qui détermine la séparation d'une huile. La rectification au vide de ce produit brut en

provoque la destruction complète avec dépôt charbonneux dans le ballon et la distillation de matières jaunes et visqueuses, dont il est impossible de rien retirer. Il ne pouvait, en présence d'un pareil résultat, être question d'isoler une substance analysable, aussi, a-t-il fallu recourir à un autre procédé de purification. Si la réaction s'est passée régulièrement, il a dû se former un éther β dicétonique, possédant par conséquent deux atomes d'hydrogène mobiles, susceptibles d'être remplacés par le cuivre. Le résidu de la distillation de l'éther qui avait servi à enlever l'huile déplacée par l'acide acétique a donc été agité sans nouvelle tentative de rectification, avec quatre fois son poids d'acétate de sodium et de sulfate de cuivre à 30 %, à la température du bain-marie. Il s'est aussitôt déposé un produit cristallin brunâtre, souillé d'une huile noire ; après refroidissement, j'ai filtré, étendu les cristaux sur une plaque de plâtre qui a absorbé l'huile assez complètement pour abandonner un composé propre qui a été dissous à chaud dans trois fois son poids d'alcool à 95°. De cette liqueur se déposent des houppes soyeuses vert clair, d'une combinaison cuivrique fusible à 117°-118°.

Séchée à 100° pendant quelques heures elle a été analysée :

Matière	0,3370	
CuO.	0,0513	
Trouvé :		Calculé pour $(C^{12}H^{17}O^4)_2Cu$
Cu %	12,14	12,14

La décomposition du sel de cuivre ainsi purifié, peut être entreprise sans inconvénient : l'acide sulfurique met en liberté un produit liquide qui distille au vide sous une pression de 16 millimètres, de 164° à 166° sans aucune trace de décomposition. La moindre impureté qu'on laisserait dans le sel de cuivre rend toutefois la distillation impossible.

Analyse :

Matière	0,2702
CO ²	0,6305
H ² O.	0,4952

Trouvé :

Calculé pour C¹²H¹⁶O⁴

C %	63,63	63,71
H %	8,02	7,96

Le rendement en éther pyruvique est peu satisfaisant en raison de la nécessité de purifier la combinaison cuivrique, par plusieurs cristallisations dans l'alcool qui en retient de notables quantités. Avec 126 grammes de méthylhepténone, on n'obtient pas plus de 45 à 50 grammes de produit pur. Il faut remarquer toutefois que si dans la liqueur acidifiée à l'acide acétique et épuisée à l'éther, on ajoute ensuite un acide minéral, il se fait un trouble laiteux et des gouttes huileuses se déposent au fond du récipient ; au bout de quelques heures elles se solidifient et ont été reconnues comme étant l'acide méthylhexénone pyruvique.

Ainsi, même en présence d'une seule molécule d'éthylate il se fait une saponification partielle ; elle est à peu près quantitative si nous employons deux molécules d'agent de condensation.

Acide méthylhexénone pyruvique. — 46 grammes de sodium (2 atomes) ont été dissous dans 500 grammes d'alcool absolu ; on a refroidi vers 5° puis on a ajouté, coup sur coup, 126 grammes (une molécule) de cétone et 146 grammes (une molécule) d'éther oxalique. Il est nécessaire d'éviter tout échauffement et de maintenir le mélange à la température de 5° à 10° au maximum.

Après deux jours de contact le produit de la réaction a été versé dans 5 litres d'eau glacée, j'ai filtré pour éliminer un peu de résine qui se produit toujours, mais dont la quantité

est inversement proportionnelle à la température à laquelle on a opéré : cela fait, il est utile d'acidifier avec la quantité calculée d'acide acétique (420 grammes) qui sépare un peu d'éther pyruvique non saponifié. Deux ou trois épuisements à l'éther débarrassent la liqueur de toutes les impuretés et il est même bon de terminer par une agitation au benzène ; enfin on fait passer à travers la liqueur claire un violent courant d'air qui entraîne les dernières traces de benzène et d'éther.

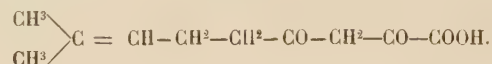
A ce moment l'addition ménagée d'acide chlorhydrique provoque le dépôt d'un produit cristallisé parfaitement propre qui est essoré, lavé à l'eau et séché sur une plaque poreuse. L'acide se présente ainsi en cristaux légèrement jaunes, solubles dans la plupart des dissolvants organiques en proportion telle qu'il est impossible de s'en servir pour obtenir une cristallisation. Seuls, le toluène et le sulfure de carbone peuvent être utilisés, encore que le premier ne soit pas recommandable en raison de son point d'ébullition élevé, qui, s'il est atteint pendant la dissolution, fait qu'une partie de l'acide méthylhexénone pyruvique se décompose avec dégagement de CO^2 .

C'est donc le sulfure de carbone qui doit être employé de préférence à tout autre, bien que son maniement ne soit pas très pratique surtout s'il s'agit de quantités un peu importantes. A chaud il dissout environ son poids d'acide ; à froid il s'en dépose à peu près les deux tiers : ce sont alors de gros cristaux incolores, translucides, qui fondent à 49° - 50° .

Analyse :

Matière	0,2538	
CO^2	0,5630	
H^2O	0,1630	
Trouvé :		Calculé pour $\text{C}^{10}\text{H}^{14}\text{O}^4$
C %	60,53	60,60
H %	7,13	7,07

La formation de l'éther et de l'acide méthylhexénone pyruvique que je viens de décrire permet d'assigner à ce dernier immédiatement sa constitution qui est celle de l'acide méthyle — 2 nonène — 2 dione — 6,8 otique :



Sels de l'acide méthylhexénone pyruvique. — Les sels de l'acide β dicétonique cristallisent aisément, mais seul celui d'argent a pu être analysé : je l'ai obtenu en traitant une solution alcoolique d'acide par le nitrate d'argent. Il se dépose en fines aiguilles blanches qui se colorent légèrement à la lumière. Desséché au vide pendant quelques jours il a donné les résultats suivants :

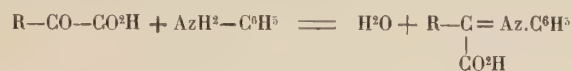
Matière	0,3205	
Ag	0,1141	
Trouvé :		Calculé pour $\text{C}^{10}\text{H}^{12}\text{O}^4\text{Ag}$
Ag %	35,60	35,41

Le sel de sodium se fait en dissolvant l'acide dans le carbonate de soude tiède : par refroidissement, il se dépose de la liqueur qui prend elle-même une odeur très prononcée de méthylhepténone. Si l'on fait bouillir, il se sépare immédiatement des gouttelettes huileuses de cétone régénérée.

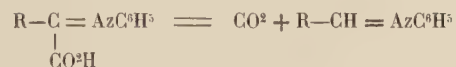
Le sel de cuivre est une poudre vert clair qui se précipite lorsqu'on verse de l'acétate de cuivre dans la dissolution hydro-alcoolique de l'acide. Quant au sel d'ammonium il n'a pas pu être isolé pour les raisons que je vais exposer maintenant.

Action des amines primaires sur l'acide β dicétonique.
— Plusieurs auteurs se sont occupés de la réaction des

amines primaires sur les acides α cétoniques : on trouvera dans les travaux de Bœttinger (1) une intéressante étude sur l'acide anilpyruvique au cours de laquelle l'auteur démontre d'une façon saisissante que c'est le groupement fonctionnel cétonique qui prend part à la réaction tandis que le carboxyle n'est pas attaqué : en aucun cas il ne se forme de sel d'aniline proprement dit. Les travaux de Bœttinger ont été repris plus tard par Simon qui n'a pu que les confirmer. Enfin, Bouveault (2) s'est occupé plus spécialement de l'action de l'aniline sur les acides glyoxyliques et a isolé tout d'abord un acide phénylimidé :

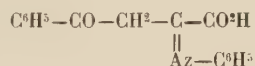


puis, cet acide phénylimidé perd les éléments de l'acide carbonique pour donner une phénylimide :



Ce départ de gaz carbonique prouve à l'évidence que le carboxyle n'a pas pris part à la réaction.

Si nous revenons maintenant à l'acide méthylhexénone pyruvique, il ne faut pas négliger de remarquer qu'il diffère en ceci des acides glyoxyliques, qu'il est deux fois cétonique. Relativement à ce qui se passe lorsqu'on traite un pareil corps par l'aniline je ne trouve que quelques lignes de Claisen (3) qui décrit sommairement l'acide anilbenzoylpyruvique :



(1) *Berichte*, X, 821 et XVI, 1924.

(2) *Bulletin*, XV, 1020.

(3) *Berichte*, XXI, 1131.

Malgré toutes les tentatives faites je n'ai pas pu obtenir avec l'acide méthylhexénone pyruvique de composé analogue : des expériences que nous allons décrire, il résulte même que c'est le carboxyle qui est le premier à se combiner à l'aniline pour donner un véritable sel de base, d'une extrême instabilité, il est vrai, mais qui, à un moment précis, a existé seul.

Au contact de l'aniline l'acide β dicétonique fond rapidement; il se fait un dégagement considérable de chaleur et par refroidissement spontané le tout se prend en une masse cristalline soluble dans l'alcool méthylique bouillant, peu soluble à froid. J'obtiens ainsi des cristaux jaunes fusibles à 150°-160° sans point bien net.

A l'analyse les résultats furent les suivants :

I		II	
Matière. . .	0,2186	Matière. . .	0,2181
CO ²	0,6460	Pression . .	765 mm
H ² O	0,1442	Temp.	20°,5
		Azote.	15 ^{cc} ,7

ce qui fait en centièmes :

C %	80,58
H %	7,30
Az %	8,13

Ces chiffres se rapprochent le plus de ceux que donne la formule C²²H²²Az²O, laquelle exige :

C %	80,00
H %	6,66
Az %	8,48

Mais la teneur en carbone et en hydrogène est trop éloignée des chiffres théoriques pour permettre d'affirmer qu'on

est en présence d'une substance homogène, d'autant plus que le point de fusion manque de netteté. Aussi ai-je jugé utile d'étudier l'action de l'aniline d'une façon plus approfondie et de faire varier les proportions et la température successivement. Il résulte tout d'abord de ces essais la constatation suivante :

Quelle que soit la quantité d'amine mise en jeu, l'acide en fixe toujours deux molécules et deux seulement, la température à laquelle on opère étant d'autre part variable. Deux molécules de base sont donc nécessaires à la réaction — un excès ne nuit pas, mais n'est pas utile. — Emploie-t-on une quantité moindre? Une partie de l'acide se retrouve inaltérée à la fin de l'opération si celle-ci a été entreprise à froid, elle est au contraire décomposée si on a fait intervenir la chaleur.

I. — *Réaction à froid. — Sel d'aniline de l'acide β dicétonique-phénylimidé.* — J'ai dissous 20 grammes d'acide méthylhexénone pyruvique dans 400 grammes d'éther anhydre et j'ai ajouté ensuite une solution d'un poids égal d'aniline dans 200 grammes du même dissolvant. Il se fait instantanément une prise en masse totale sans aucune élévation de température, mais au bout de quelques minutes les cristaux disparaissent, la liqueur redevient limpide, puis un louche se produit, des gouttes d'eau se séparent au fond du récipient et une nouvelle cristallisation commence et s'étend rapidement. Cette expérience, dont j'ai suivi les diverses phases avec la plus grande attention, prouve d'une façon certaine qu'au premier moment il y a eu simplement addition de l'aniline à l'acide, c'est-à-dire formation d'un véritable sel et que la condensation avec perte d'eau ne s'est faite qu'en deuxième lieu : j'ai vainement tenté d'isoler les premiers cristaux aussitôt après leur formation en essorant immédiatement; ils changent d'aspect sur le filtre même et

s'humectent de gouttelettes d'eau : malgré cela je les ai lavés à l'éther, séchés au vide et analysés :

Matière	0,2219	
CO ²	0,5852	
H ² O	0,1470	
Trouvé :		Calculé pour C ²² H ²¹ Az ² O ³
C %	71,91	72,13
H %	7,35	7,10

La formule C²²H²⁶Az²O³ correspond à deux molécules d'aniline fixées sur une molécule d'acide avec élimination d'une molécule d'eau. Le point de fusion des cristaux a été trouvé à 81°-82°.

Dans un deuxième essai j'ai pris une seule molécule d'aniline et une molécule d'acide : le résultat a été identique au précédent, j'ai isolé les cristaux fusibles à 81°-82°, seulement des liqueurs étherées de lavage j'ai retiré un acide fondant à 49°-50° dont le sel d'argent a été analysé :

Matière	0,2127	
Ag	0,0754	
Trouvé :		Calculé pour C ¹⁰ H ¹³ O ⁴ Ag
Ag %	35,44	35,41

L'acide régénéré était donc de l'acide β dicétonique, ce qui démontre nettement que deux molécules d'aniline prennent toujours part à la réaction.

Dans ces conditions il n'y avait plus lieu d'essayer de recueillir le produit formé dans la première phase, c'est-à-dire avant l'élimination d'eau, et je me suis occupé exclusivement de la substance qui prend naissance par fixation de deux molécules d'aniline sur l'acide avec séparation d'une molécule d'eau.

même si on le dissout dans l'alcool méthylique et qu'on porte la dissolution à la température du bain-marie, elle se trouble progressivement et il se dépose même à chaud des cristaux qui envahissent peu à peu le récipient. Il y a donc eu modification dans la nature du corps ainsi traité.

II. — *Réaction à chaud. — Produit de déshydratation.*

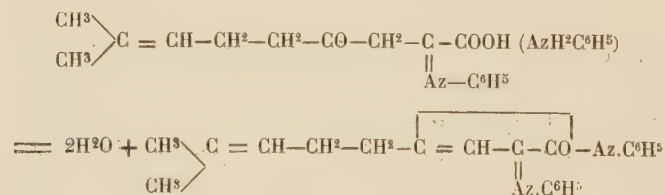
— Les cristaux obtenus après refroidissement de la liqueur méthylalcoolique, lavés à l'alcool et séchés au vide fondent à 452°. Ce sont de belles aiguilles jaune d'or qui ont été analysées :

I		II	
Matière . . .	0,2354	Matière . . .	0,2367
CO ²	0,6921	CO ²	0,6966
H ² O	0,1511	H ² O	0,1491

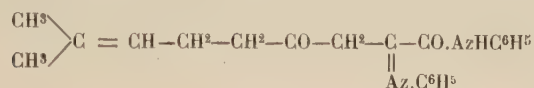
III		IV	
Matière . . .	0,2100	Matière . . .	0,2225
Pression . . .	735 m/m	Pression . . .	747 m/m
Tempér. . . .	14°	Tempér. . . .	17°
Azote	15 ^{cc} ,5	Azote	16 ^{cc} ,3

Trouvé :					Calculé pour
	I	II	III	IV	C ²² H ²² Az ² O
C %	80,27	80,25	—	—	80,00
H %	7,05	6,99	—	—	6,66
Az %	—	—	8,35	8,32	8,48

Ce corps diffère donc de celui que nous avons obtenu dans la réaction à froid par la perte de deux molécules d'eau qu'il ne me paraît pas possible d'expliquer autrement que par l'équation suivante :



Il est certain d'autre part qu'intermédiairement a dû se former l'anilide de l'acide phénylimidé qui tiendrait le milieu entre les deux substances analysées, différant de la première par une molécule d'eau en moins, de la seconde par une molécule d'eau en plus et qui serait :



Mais toutes les tentatives faites pour isoler ce dérivé ont échoué, ou du moins, si à un moment quelconque il s'est formé, je n'ai pas pu le saisir dans un état assez pur pour que les analyses m'autorisent à affirmer son existence.

J'ai essayé, par exemple, sans partir du sel d'aniline de l'acide phénylimidé, de chauffer directement l'aniline et l'acide à une température connue : j'ai dissous les deux corps séparément dans l'alcool méthylique, puis les dissolutions ont été réunies et j'ai porté la température à 63° pendant une heure. Les cristaux obtenus fondaient à 152°.

Après avoir essayé l'action ménagée de la chaleur, j'ai également voulu me rendre compte de ce qui se passerait à une température plus élevée : 10 grammes d'acide ont été chauffés à 110° avec un poids égal d'aniline, il a distillé de l'eau, puis l'expérience a été interrompue et j'ai isolé les mêmes cristaux fusibles à 152°. Enfin 10 grammes d'acide ont été chauffés progressivement à 180° avec 50 grammes d'aniline. Il a passé de l'eau, puis de l'aniline pure. Le résultat a été identiquement le même.

Si nous résumons maintenant les expériences qui viennent d'être rapportées nous pourrions tirer les conclusions suivantes :

1° Qu'à froid l'aniline donne avec l'acide β dicétonique tout d'abord un produit d'addition, véritable sel, d'une extrême instabilité;

2° Que ce sel se transforme immédiatement par élimination d'une molécule d'eau et fixation d'une nouvelle molécule de base en un sel d'aniline d'acide phénylimidé, stable à la température ordinaire ;

3° Que la chaleur, ménagée ou non, fait perdre à ce sel phénylimidé deux nouvelles molécules d'eau et que le produit ultime de l'action de l'aniline sur l'acide méthylhexénone pyruvique est l'anhydride interne d'un anilide phénylimidé.

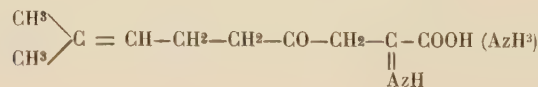
Action de l'ammoniaque. — 20 grammes d'acide dicétonique ont été dissous dans 100 grammes d'éther anhydre, puis j'ai fait passer dans cette liqueur un courant lent de gaz ammoniac sec. Les premières bulles de gaz font que le saturateur se remplit de cristaux brillants du sel d'ammonium, qui se dissolvent très rapidement avec séparation d'eau, puis il se dépose une poudre cristalline jaune.

Cette substance a été lavée à l'éther et séchée au vide : elle fond à 141°-142° en se décomposant complètement.

L'analyse a donné les résultats suivants :

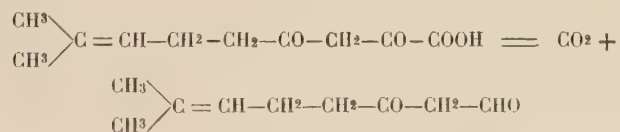
I		II	
Matière. . .	0,2715	Matière. . .	0,2484
CO ²	0,5551	Pression . .	754 ^m / _m
H ² O.	0,2084	Tempér. . .	10°
		Azote. . . .	27°
Trouvé :		Calculé pour C ¹⁰ H ¹³ Az ² O ³	
C %/o.	55,75		56,07
H %/o.	8,53		8,41
Az %/o.	12,86		13,08

Le produit ainsi obtenu est donc absolument analogue à celui qui a été préparé avec l'aniline à froid et sa constitution est celle d'un sel d'ammonium d'acide imidé ;



Tous les essais tentés pour déshydrater ce corps ont été infructueux. La solution alcoolique bouillie au réfrigérant ascendant abandonne, après refroidissement, identiquement la même poudre cristalline fusible à 144°. Enfin à l'autoclave à 100° il ne se forme que des résines dont l'aspect est des plus décourageants.

Action de la chaleur sur l'acide β dicétonique. — L'acide méthylhexénone pyruvique se décompose lorsqu'on le soumet à l'action de la chaleur avec dégagement d'acide carbonique. Dans un bain de glycérine j'ai chauffé 10 grammes d'acide à 110°-120° : la décomposition s'est faite assez peu nettement car il se produit des substances goudroneuses par suite d'une altération profonde : lorsque le dégagement d'acide carbonique s'est ralenti, c'est-à-dire au bout de deux heures environ, j'ai traité à l'eau, puis extrait la liqueur aqueuse à l'éther. La solution étherée a été lavée tout d'abord au carbonate de sodium pour éliminer les produits acides, puis avec de la potasse caustique très diluée. En acidifiant ensuite par l'acide acétique, j'ai déplacé une très petite quantité d'huile qui ne s'est pas combinée à l'acétate de cuivre. Il ne semble donc pas que la décomposition de l'acide β dicétonique se passe de façon à donner naissance à une cétoaldéhyde d'après la réaction :



Cette expérience négative vient à l'appui de celles qui font l'objet de la troisième partie de la présente étude et pourrait constituer un argument de plus en faveur de la forme « oxyméthylénique » que je propose d'adopter pour repré-

senter le produit de condensation de la méthylhepténone avec l'éther formique. Je me contente toutefois de signaler la chose, n'ayant nullement l'intention d'en tirer une conclusion quelconque. Il serait en effet tout au moins téméraire de s'appuyer sur un résultat négatif pour prétendre à élucider une question dans laquelle il faut observer la plus grande prudence et ne retenir que les faits précis et positifs.

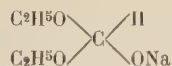
TROISIÈME PARTIE

Condensation de la méthylhepténone avec l'éther formique

En présence des résultats obtenus par la condensation de l'éther acétique et de l'éther oxalique avec les méthylcétones, l'idée devait se présenter à l'esprit de tenter la même expérience avec l'éther formique : dans le premier cas on avait préparé les β dicétones, dans le second les acides β dicétoniques, dans le troisième on devait logiquement aboutir aux aldéhydes β cétoniques :



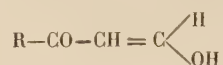
C'est encore à Claisen que nous devons l'étude de cette réaction : si nous admettons, comme nous l'avons déjà fait, qu'il se produit tout d'abord un composé d'addition de l'éthylate de sodium et de l'éther sel nous aurons dans le cas actuel le dérivé suivant :



qui réagit ensuite sur la cétone :



et en traitant le dérivé sodique par l'eau il se fera le corps :

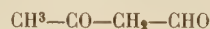


qui devrait, ainsi que cela se passe pour les dicétones, s'isomériser en aldéhyde β cétonique.

Mais s'il est vrai que dans le cas des β dicétones l'alcool tertiaire : $\text{R}-\text{C}(\text{OH})=\text{CH}-\text{CO}-\text{CH}_3$ n'est pas stable et se transforme en dicétone vraie, on ne saurait être aussi affirmatif dans le cas actuel, et de nombreux faits d'expérience tendent tout au contraire à prouver que c'est bien un alcool secondaire incomplet, un dérivé « oxyméthylénique » qui s'est formé.

Il est certain que l'existence de substances d'une pareille constitution est en contradiction avec ce que nous savons de la transformation si aisée des corps de forme « vinylique » $-\text{CH}=\text{CH}(\text{OH})$ instable, en forme aldéhydique $\text{CH}_2=\text{CHO}$ stable. Pour rendre l'hypothèse oxyméthylénique plausible il faut admettre que l'introduction du carbonyle au voisinage de la double liaison a inversé l'ordre des stabilités et que c'est sa présence qui empêche le groupement « vinyle » de s'isomériser.

Claisen et ses collaborateurs ont montré que les propriétés de l'acétylacétaldéhyde (1) :



s'accommodaient infiniment mieux avec la constitution

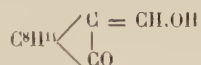


que la condensation de l'aldéhyde benzoyléthylique (2) avec

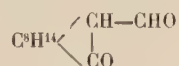
(1) *Berichte*, XXV, 1780.

(2) *Berichte*, XXI, 1137.

les amines secondaires était inexplicable avec la forme aldéhydique, parfaitement logique avec la forme oxyméthylénique : enfin ils ont établi d'une façon irréfutable que le produit de condensation du camphre (1) avec l'éther formique possède la constitution :



et non



car ils ont pu démontrer l'existence de l'hydroxyle dans ce composé en préparant ses dérivés mono-acétylé et mono-benzoylé.

Des recherches que je vais exposer maintenant résulte une nouvelle confirmation des travaux de Claisen, de sorte que je crois qu'on peut actuellement affirmer que les aldéhydes β cétoniques ont une tendance constante à fonctionner non comme de véritables aldéhydes, mais bien comme des alcools secondaires incomplets. Seule l'accumulation des faits d'expérimentation permettra de trancher définitivement cette question, dont la solution toutefois ne me paraît plus douteuse dans le sens « oxyméthylénique ».

Méthyl octénonal ou méthyl octadièneoneol — Préparation. — Dans la dissolution de 23 grammes de sodium dans 250 grammes d'alcool absolu j'ajoute à froid vers 4° ou 5° au maximum, 126 grammes de méthylhepténone et 74 grammes de formiate d'éthyle bien pur, qu'il convient de rectifier au moment de l'emploi pour éviter toute trace d'acidité.

(1) *Annalen*, 281, 307.

Le mélange est ensuite abandonné pendant quarante-huit heures à la température ordinaire, puis versé dans 3 litres d'eau glacée.

La liqueur est épuisée à l'éther et au benzène, après quoi on y introduit 60 grammes d'acide acétique. Presque aussitôt il se dépose des cristaux qui sont essorés, lavés à l'eau, séchés à l'air sur une plaque poreuse, puis cristallisés dans la ligroïne légère. J'obtiens ainsi en général, pour les proportions indiquées plus haut, de 60 à 70 grammes d'un corps incolore, d'odeur légèrement citronnée dont le point de fusion est à 73°.

Analyses :

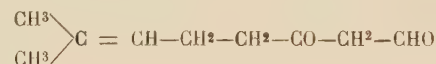
I		II	
Matière. . .	0,2260	Matière. . .	0,2238
CO ²	0,5817	CO ²	0,5750
HO	0,1860	H ² O	0,1848

Trouvé :

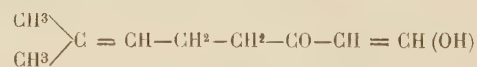
Calculé pour C⁹H¹⁴O²

I		II	
C %/0	70,19	70,06	70,13
H %/0	9,14	9,17	9,10

Le corps ainsi obtenu, méthylacténonal :



ou méthylactadiénoneol :



est d'une remarquable stabilité et distille sans altération à 108°-110° sous 17 millimètres, se reprenant en masse par refroidissement.

A la pression normale il passe de 205° à 210°, perdant toutefois dans ce cas son odeur agréable et jaunissant légèrement en laissant dans le ballon à distiller un résidu noir assez abondant.

Les propriétés des corps β cétoniques se retrouvent naturellement dans cette alone (1) : elle est soluble dans les alcalis dilués et l'acide acétique la régénère de ses solutions sans altération, elle est colorée en rouge foncé par le perchlorure de fer et décompose aisément l'acétate de cuivre pour donner une combinaison cuivrique en petits prismes brillants, couleur améthyste :

Analyse :

Matière.	0,3310
CuO	0,0701

Trouvé :	Calculé pour $(C^9H^{10}O)_2 Cu$
Cu %	16,88 17,07

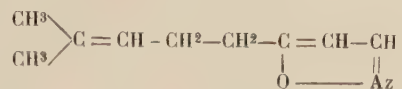
Semicarbazide et alone. — Par analogie avec ce que nous avons constaté pour la dicétone il était à prévoir que l'alone ne nous fournirait pas non plus une semicarbazone, mais bien un anhydride. C'est en effet ce dérivé que l'on obtient lorsqu'à la solution de 4 gr. 2 de chlorhydrate de semicarbazide et de 4 gr. 2 d'acétate de potassium on ajoute 4 gr. 6 d'alone en liqueur méthylalcoolique. Au bout de peu de temps la combinaison est faite et par dissolution dans l'alcool méthylique chaud on obtient de fines aiguilles fusibles à 131°-132°.

Matière.	0,2352
CO ₂	0,3375
H ₂ O	0,4719

Trouvé :	Calculé pour $C^{10}H^{15}Az^3O$
C %	62,32 62,17
H %	8,11 7,77

(1) Je me sers du terme alone afin d'éviter des longueurs, mais il est bien entendu que ce mot ne préjuge en rien la constitution que nous adopterons ultérieurement.

L'isoxazol que j'ai obtenu ne peut pas avoir d'autre constitution que la suivante :

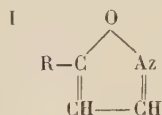


pour les raisons que je vais donner tout à l'heure. Il ne m'a d'autre part pas été possible d'isoler un isoxazol isomérique comme cela s'est fait dans le cas de l'oxyméthylène acétone (1) qui fournit les deux corps :

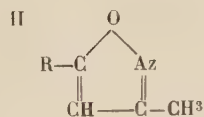


Enfin pas plus à chaud qu'à froid, avec ou sans excès d'hydroxylamine il ne s'est formé d'oxime ou de dioxime, ce qui est parfaitement d'accord avec les résultats de Claisen.

Isomérisation de l'isoxazol. — Si nous comparons maintenant un isoxazol provenant d'une alone avec celui que l'on obtient au départ d'une β dicétone nous pourrions représenter le premier par le schéma :

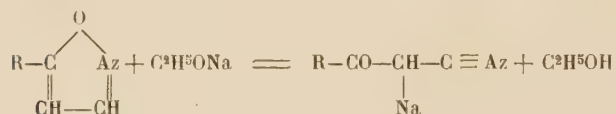


et le second par :



(1) *Berichte*, XXV, 1787, CLAISEN.

On conçoit aisément que le corps représenté par le schéma II ne puisse pas facilement se prêter à de nouvelles réactions, l'atome de carbone qui est uni à l'azote étant quaternaire et ne possédant plus d'atome d'hydrogène substituable. Il n'en est pas de même dans le schéma I où l'on remarquera que le carbone uni à l'azote n'est que tertiaire : il y a donc lieu de supposer que les isoxazols de la forme I ne posséderont pas la même stabilité que ceux de la forme II. Partant de cette considération Claisen et Stock (1) ont essayé de remplacer l'atome d'hydrogène qui leur semblait mobile par le sodium, dans le but de faire ensuite réagir sur ce sel sodique les iodures alcooliques. L'éthylate de sodium cependant au lieu de leur donner un dérivé sodé de l'isoxazol a rompu le noyau pentagonal et c'est un nitrile β cétonique qui a pris naissance :



La réaction qui se produit lorsqu'on met en contact l'isoxazol décrit plus haut avec de l'éthylate est très violente et ne doit être entreprise qu'avec prudence si l'on ne veut pas s'exposer à perdre une grande partie de la matière. Voici comment il convient d'opérer : je dissous 2,3 grammes de sodium dans 50 grammes d'alcool et je fais tomber goutte à goutte 15 grammes d'isoxazol, en attendant avant une nouvelle addition que la réaction soit faite. Après avoir introduit toute la substance je chauffe légèrement au bain-marie jusqu'au moment où une tâte versée dans l'eau s'y dissout sans aucun louche. Quand cette limite est atteinte, j'arrête de chauffer, j'étends d'eau et j'acidifie par l'acide

(1) *Berichte*, XXIV, 130.

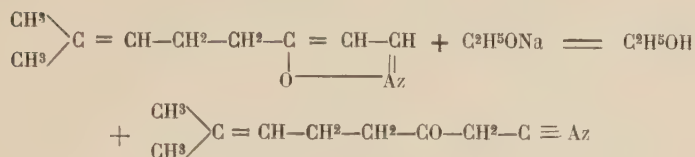
acétique qui déplace une huile légère bouillant à 123° - 124° sous 17 millimètres, c'est-à-dire exactement dix degrés plus haut que l'isoxazol.

Analyse :

Matière	0,2378
Pression.	753 m/m
Tempér.	19°,4
Azote	19°,7

Trouvé :	Calculé pour C ⁹ H ¹³ AzO
Az %	9,36 9,27

La formation d'un nitrile justifie pleinement la constitution de l'isoxazol que j'ai proposée plus haut :



L'isomérisation est quantitative, de sorte que cette réaction est tout à fait concluante lorsqu'il s'agit de se rendre compte de l'origine β dicétonique ou céto-aldéhydrique d'un isoxazol. Traité dans les mêmes conditions l'isoxazol de l'acétylméthylhepténone par exemple a été régénéré complètement inaltéré. L'éthylate de sodium n'a sur lui aucune action.

Dérivé éthylé du nitrile. — Par sa constitution même le nitrile que nous venons de décrire doit pouvoir se prêter à la double décomposition entre son dérivé sodique et les iodures alcooliques. Il m'a semblé utile pour bien démontrer sa fonction β cétonique de préparer l'un au moins de ses homologues. Je dissous pour cela 2,3 grammes de sodium dans l'alcool et j'ajoute 15 grammes de nitrile, puis 18 grammes d'iodure d'éthyle et une goutte de phtaléine. Au bout

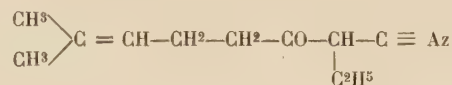
d'une heure environ d'ébullition la liqueur se décolore et après distillation de l'alcool j'isole un liquide bouillant à 440°- 441° sous 20 millimètres.

Analyse :

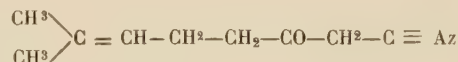
Matière . . .	0,3883	Matière . . .	0,2479
CO ²	4,0525	Pression. . . .	750 m/m
H ² O.	0,3402	Tempér	16°,4
		Azote	17°,3

Trouvé :		Calculé pour C ¹⁷ H ¹⁷ AzO
C %	73,86	73,74
H %	9,73	9,50
Az %	7,94	7,82

J'ai donc obtenu ainsi le nitrile éthylé :



Saponification du nitrile. — L'obtention d'un acide β cétonique par la saponification du nitrile :



ne pouvait pas être espérée par l'emploi d'un acide ou d'un alcali à chaud, en raison de la rupture certaine de la molécule : aussi ai-je tout d'abord tenté d'arriver au résultat désiré en utilisant l'acide chlorhydrique alcoolique dont on s'est servi avec succès, notamment pour la cyanacétophénone, qui traitée dans ces conditions a conduit Haller (1) au chlorhydrate d'un éther benzoylacétimidé. Malheureusement la nature incomplète du nitrile se prêtait mal à cette tentative et je n'ai pu retirer aucune substance définie de mes essais, au cours desquels, vraisemblablement, l'acide chlo-

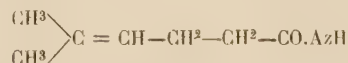
(1) *Bulletin*, XLVIII, 24.

rhydrique a dû se porter sur la double liaison et former ainsi des corps chlorés qui m'éloignaient trop du but que je m'étais proposé. J'ai eu alors recours à la potasse alcoolique dont l'action est plus profonde, il est vrai, mais aussi plus nette. 30 grammes de nitrile ont été chauffés avec leur poids de potasse alcoolique, au bout d'une heure environ il commence à se dégager de l'ammoniaque : si on arrête l'expérience à ce moment on isole un produit insoluble dans les alcalis; si au contraire on continue à chauffer, le dégagement d'ammoniaque devient de plus en plus intense et finalement il n'est plus possible d'isoler quoi que ce soit de la liqueur alcaline non acidifiée, le produit neutre a disparu, il ne reste qu'un acide combiné à la potasse. La réaction est très simple comme on voit : au début il se fait une amide, qui, par l'action prolongée de l'alcali, est saponifiée à son tour de sorte que le produit ultime de l'expérience est un acide. Il m'a semblé intéressant d'étudier à la fois et le composé amidé et l'acide lui-même.

Méthyle-2 hexénamide. — Comme je viens de le dire, si l'on arrête l'action de la potasse alcoolique sur le nitrile au moment où commence le dégagement d'ammoniaque, en étendant d'eau et épuisant ensuite à l'éther, on extrait un corps insoluble dans l'alcali, qui cristallise par évaporation du dissolvant. Afin de le purifier je l'ai dissous à chaud dans la ligroïne : il s'est déposé par refroidissement en belles tables nacrées très brillantes fusibles à 85°-86°.

I		II	
Matière . . .	0,2305	Matière . . .	0,2288
CO ²	0,5603	Pression. . .	750 m/m
H ² O	0,2180	Tempér. . .	19°
		Azote	22°c,4
Trouvé :		Calculé pour C ⁷ H ¹³ AzO	
C %	66,18		66,14
H %	10,50		10,24
Az %	11,09		11,02

Ces chiffres correspondent exactement à l'amide de l'acide méthyle-2 hexénoïque que nous avons déjà décrit dans la première partie. Si la saponification plus profonde du nitrile nous fournit l'acide correspondant la constitution de l'amide ne peut pas être autre que la suivante :



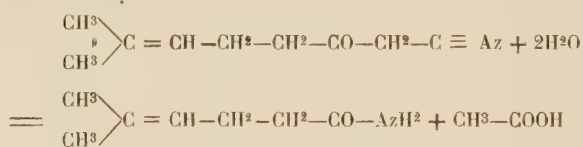
Acide méthyle-2 hexénoïque. — En acidifiant la liqueur alcaline j'ai séparé une huile acide qui, rectifiée à la pression ordinaire, a passé de 216° à 218°, présentant par suite le même point d'ébullition que l'acide méthyle-2 hexénoïque. J'ai préparé le sel d'argent du corps ainsi obtenu :

Analyse :

Matière	0,3586	
Ag	0,1658	
Trouvé :		Calculé pour C ⁷ H ¹¹ AgO ²
Ag %	46,17	45,95

Il n'y a donc pas de doute sur l'identité des deux acides.

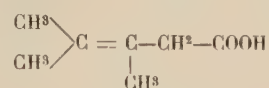
Le dédoublement du nitrile en amide et acide acétique est assez curieux à constater, en ce sens qu'il se produit une sorte d'inversion dans la molécule β cétonique au moment de la rupture :



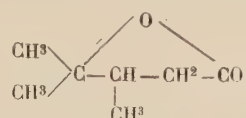
Ayant par cette nouvelle réaction à ma disposition une certaine quantité d'acide méthyle-2 hexénoïque, j'en ai profité pour l'étudier un peu plus complètement.

Méthyle-6 hexanolide-5. — L'acide que je viens de décrire à nouveau est un isomère de l'acide tétracrylique que

Fittig et Krafft (1) ont obtenu par la distillation sèche de l'acide terpénylique : la constitution (2) vraisemblable de cet acide tétracrylique est la suivante :



Par hydratation de la double liaison Fittig et Krafft on a fait un acide alcool instable dont ils ont étudié la lactone :



J'ai obtenu des résultats tout à fait analogues en dissolvant l'acide méthylhexénoïque dans l'acide bromhydrique fumant, abandonnant pendant quelques heures à la température ordinaire, puis reprenant par l'eau chaude et sursaturant par le carbonate de potasse. L'extraction à l'éther de la solution alcaline m'a fourni une huile légèrement colorée, d'odeur faible, qui distille entièrement de 442° à 443° sous 44 millimètres.

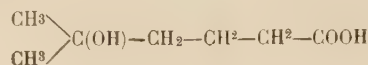
La lactone ainsi obtenue est soluble dans trente volumes d'eau environ ; l'addition de carbonate de potasse la déplace complètement de ses solutions. Ces propriétés caractéristiques des lactones sont confirmées par l'analyse :

Matière	0,2844	
CO ²	0,6780	
H ² O	0,2425	
Trouvé :		Calculé pour C ⁷ H ¹² O ²
C %	65,01	65,62
H %	9,47	9,38

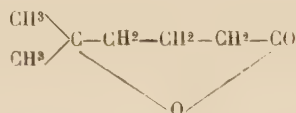
(1) *Annalen*, 208,82.

(2) TIEMANN et MAHLA. — *Berichte*, XXIX, 933.

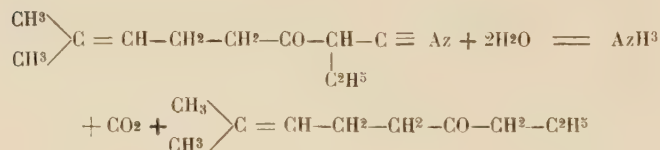
L'acide bromhydrique a donc simplement hydraté la double liaison pour donner l'acide alcool instable :



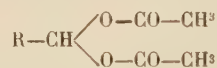
qui par élimination consécutive d'eau se transforme en une lactone, la méthyle 6, hexanolide 5 :



Saponification du nitrile éthylé. — Le phénomène d'inversion dont je viens de parler à propos du nitrile n'est pas possible lorsque l'un des hydrogènes mobiles se trouve substitué. Chauffé avec de la potasse alcoolique au réfrigérant ascendant, le nitrile éthylé perd les éléments de l'acide carbonique et de l'ammoniaque ; il se fait une cétone bouillant à 203°-205° qui a été identifiée avec celle que j'ai préparée par l'action de la potasse aqueuse sur l'éthylacétylméthylhepténone :



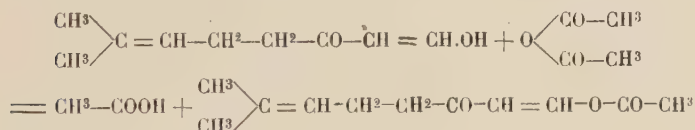
Action de l'anhydride acétique sur l'alone. — *Mono-acétate.* — Les aldéhydes se combinent à l'anhydride acétique pour donner des diacétates de la forme :



Il n'est pas possible d'imaginer un dérivé monoacétylé avec la forme aldéhydique et inversement la forme oxyméthylénique ne comporte pas de dérivé diacétylé. Nous nous trouvons par conséquent en présence d'une réaction décisive : j'ai chauffé pendant quelques heures 40 grammes d'alone avec 40 grammes d'anhydride acétique à 130°-140°, puis j'ai distillé au vide. Il a tout d'abord passé de l'acide acétique, de l'anhydride non altéré et finalement le thermomètre est monté brusquement à 138°. A cette température, sous une pression de 13 millimètres, j'ai recueilli 42 grammes d'une huile inodore et incolore qui a été analysée :

Matière . . .	0,1862		
CO ²	0,4585		
H ² O	0,1408		
Trouvé :		Calculé pour C ¹¹ H ¹⁶ O ³	C ¹³ H ²⁰ O ⁵
		Monoacétate	Diacétate
C %	67,15	67,34	60,93
H %	8,40	8,17	7,81

Je suis donc conduit à admettre que c'est un dérivé monoacétylé qui s'est formé et que par suite dans cette réaction c'est bien en tant qu'alcool secondaire que l'alone a été éthérifiée par l'anhydride acétique :

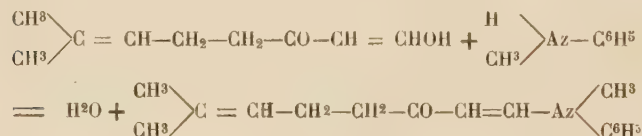


Action de la méthylaniline. — La combinaison de l'alone avec les amines primaires n'a rien que de très naturel et je ne m'y arrêterai pas autrement. Il était beaucoup plus important de rechercher si les amines secondaires se prêtaient à une réaction analogue, car dans l'affirmative je devais trouver une nouvelle preuve à l'appui de la constitution

« alcool secondaire ». Si on chauffe l'alone avec de la méthylaniline en solution méthylalcoolique pendant quelques heures au bain-marie, on isole par rectification au vide un produit bouillant à 214°-216 sous 17 millimètres, légèrement coloré en jaune et très visqueux qui répond à la composition $C^{16}H^{21}AzO$ ainsi que le montre le dosage d'azote :

Matière.	0,2891	
Pression	750 ^{mm} / ₇₆₀	
Tempér.	15°5	
Azote.	15 ^{cc}	
Trouvé :		Calculé pour $C^{16}H^{21}AzO$
Az %	5,87	5,76

Pas plus que pour le dérivé monoacétylé il n'est possible d'expliquer la réaction de l'alone sur la méthylaniline avec la constitution aldéhydique ; ici encore, je suis forcé de faire intervenir la forme tautomérique qui se prête seule à l'interprétation des faits :



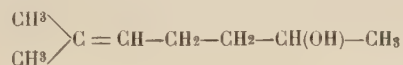
Voici donc deux réactions qui me semblent justifier pleinement la stabilité de ces alcools secondaires cétoniques et incomplets auxquels Claisen a donné le nom de dérivés oxyméthyléniques. J'aurai dans la quatrième partie de ces recherches, à propos de l'isomérisation cyclique de l'alone, l'occasion d'apporter encore une preuve nouvelle à l'appui de celles que je viens de donner, mais nous pouvons dès à présent constater un fait indéniable : toutes les réactions auxquelles nous avons soumis l'alone s'expliquent de la manière la plus nette si nous lui attribuons la constitution « alcool secondaire » ; on ne saurait en dire autant si on adopte la forme « céto-aldéhyde ».

QUATRIÈME PARTIE

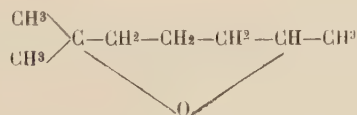
Dérivés Cycliques

La transformation des acides incomplets en lactones de même composition peut être considérée comme le type des phénomènes d'isomérisation cyclique : le mécanisme de la réaction est des plus simples ainsi que nous l'avons vu pour l'acide tétracrylique de Fittig et pour son isomère l'acide méthylhexénoïque; on peut avantageusement dans cette expérience remplacer l'acide bromhydrique par l'acide sulfurique. C'est ainsi qu'Erdmann (1) obtient par exemple la phénylbutyrolactone en partant de l'acide phénylisocrotonique et en passant par le composé hydraté intermédiaire, l'acide phényloxybutyrique.

Wallach (2), en 1893, constate que le méthylhepténol :



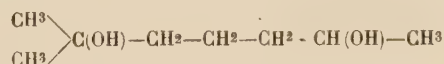
obtenu par hydrogénation de la méthylhepténone se transforme par l'acide sulfurique dilué et chaud en un oxyde saturé :



(1) *Annalen*, 227, 259.

(2) *Annalen*, 275, 171.

Selon toute vraisemblance il se fait tout d'abord un produit d'hydratation instable, ainsi que cela se passe pour les acides incomplets :

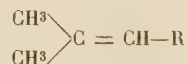


Cette isomérisation n'entraîne pas nécessairement la présence d'un atome d'oxygène comme chaînon du cycle et à cet égard les corps de la série terpénique se prêtent souvent à des fermetures intéressantes parmi lesquelles il convient de citer la transformation de la pseudo-ionone en ionone par l'action de l'acide sulfurique dilué et chaud (1), transformation qui se fait beaucoup plus aisément lorsqu'on emploie un acide concentré et froid (2).

Il est presque superflu d'ajouter qu'on ne peut pas dépasser impunément une certaine limite dans la concentration de l'acide utilisé, car suivant la nature de chaque substance l'action de l'acide sulfurique devient à un certain moment déshydratante.

Pour la méthylhepténone (3) la limite de concentration est assez nette : avec de l'acide à 40-50 % il y a hydratation et formation d'un alcool tertiaire instable qui, à la distillation, perd de l'eau pour donner un oxyde non saturé ; avec de l'acide à 75 % il y a déshydratation et production de dihydrométaxylène.

Nous pouvons concevoir la fixation d'eau sur une double liaison de la forme :

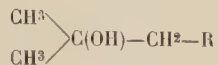


(1) TIEMANN. — *Bulletin*, IX, 993.

(2) BARBIER et BOUVEAULT. — *Bulletin*, XV, 1002.

(3) VERLEY. — *Bulletin*, XVII, 175.

de deux façons différentes, soit que nous admettions qu'il s'est formé un alcool tertiaire :



ou bien un alcool secondaire :



Il est toutefois un fait constant, que si l'un des atomes de carbone est quaternaire, c'est sur lui que se fixera de préférence l'hydroxyle : on ne trouve pas d'exemples fréquents de la formation d'alcools secondaires dans ces conditions.

J'en dois cependant signaler un observé par Verley dans son étude sur la méthylhepténone naturelle. Cet auteur a obtenu par l'action de l'acide sulfurique à 40 % deux alcools, l'un tertiaire, instable, se décomposant par la distillation en un oxyde incomplet isomérique de la cétone, l'autre secondaire, stable, bouillant à 127° sous 27 millimètres.

Je n'ai pas trouvé d'autre cas de formation d'alcools secondaires dans les conditions indiquées : la règle semble assez générale que si l'un des carbones de la double liaison est quaternaire, c'est sur lui que se fixe le résidu hydroxyle (1).

(1) Je ferai remarquer qu'il règne dans le travail de Verley une certaine obscurité : il dit avoir réussi une fois seulement à obtenir l'alcool tertiaire cristallisé et fondant à 68° et qu'à la distillation ce corps s'était dédoublé en eau et oxyde incomplet. J'ai repris ces expériences et j'ai bien isolé par distillation l'oxyde bouillant à 130°-132° à la pression ordinaire. Le résidu de cette distillation, fractionné au vide, m'a donné, de 130° à 140°, une huile qui n'a pas tardé à cristalliser. Le produit ainsi obtenu, dissous dans la ligroïne chaude, se

La quatrième partie de cette étude sera divisée en deux chapitres bien distincts :

CHAPITRE PREMIER. — Isomérisation cyclique de l'acétylméthylhepténone.

CHAPITRE II. — Isomérisation cyclique du méthyloctadiène-oneol.

CHAPITRE PREMIER

ISOMÉRIISATION CYCLIQUE DE L'ACÉTYLMÉTHYLHEPTÉNONE

Acétyle Gem. (1) *diméthylcyclohexanone*. — L'acétylméthylhepténone pure se dissout dans l'acide sulfurique concentré à 80 % sans dégagement de chaleur très notable (2). La solution reste parfaitement limpide; si on la chauffe au bain-marie on ne tarde pas à percevoir l'odeur de l'acide sulfureux, indice d'une décomposition profonde. 400 grammes d'acétylméthylhepténone sont versés peu à peu dans 600 grammes d'acide à 80 %, puis j'abandonne le mélange dépose par refroidissement en prismes allongés fusibles à 77°-78° répondant à la composition $C^8H^{16}O^2$:

Matière.	0,2414	Trouvé	Calculé
CO ₂ .	0,5894	C % . . 66,58	66,66
H ₂ O	0,2439	H % . . 11,18	11,11

Ce corps est parfaitement stable à la distillation et ne peut, par conséquent, pas être l'alcool tertiaire de Verley. Comme, d'autre part, l'alcool secondaire est décrit par lui comme étant liquide, je me demande si le produit fondant à 68° ne serait pas identique à celui fondant à 77°, mais incomplètement purifié ?

(1) Le préfixe *gem* (gemelli) a été proposé par AD. VON BAEYER pour indiquer que les deux radicaux de substitution sont soudés au même carbone.

(2) Si la dicétone n'est pas tout à fait pure le dégagement de chaleur est considérable et la réaction totalement modifiée.

pendant deux heures à la température ordinaire. Au bout de ce temps, je verse dans l'eau glacée et j'épuise à l'éther à plusieurs reprises : les couches étherées sont réunies, lavées au carbonate de sodium, le dissolvant est évaporé au bain-marie et le résidu rectifié au vide. J'obtiens ainsi 80 grammes d'un liquide jaune clair distillant de 110° à 120° sous 12 millimètres, d'où malgré un nombre considérable de distillations il n'est pas possible de retirer un produit à point fixe.

Une analyse provisoire ne donne pas non plus de résultats positifs permettant de se faire une idée de ce qui a pu se passer :

Matière	0,2325		
CO ²	0,7519		
H ² O	0,2690		
Trouvé :		Calculé pour	pour
		C ¹⁰ H ¹⁶ O ²	C ¹⁰ H ¹⁴ O
C %	76,22	71,43	80,00
H %	9,60	9,53	9,33

Il y a donc lieu de conclure à un mélange complexe que la distillation fractionnée est tout à fait impuissante à démêler. J'ai cherché divers moyens de séparation : pensant que la potasse alcoolique détruirait l'une des substances en laissant l'autre inaltérée, j'ai chauffé 20 grammes du produit 110°-120° avec autant de potasse dissoute dans l'alcool. Au bout d'une heure d'ébullition j'ai entraîné à la vapeur d'eau, il a passé quelques gouttes d'huile dont la quantité était trop peu importante pour être étudiée. Dans le récipient il est resté une résine souillant la liqueur alcaline. Celle-ci a été filtrée, épuisée à l'éther et au benzène et finalement acidifiée. Il s'est séparé une substance très acide, distillant au vide à 180°-184° sous 12 millimètres, dont l'analyse a permis de fixer la composition C¹⁰H¹⁸O³, acide vraisemblablement cétonique.

Cette expérience indique nettement qu'il s'est fait par l'action de l'acide sulfurique sur l'acétylméthylhepténone une substance de nature cétonique ou dicétonique, qui, traitée par la potasse alcoolique, est transformée en un acide énergique; elle indique de plus que ce n'est pas à cette dernière réaction qu'il faut avoir recours si l'on veut se rendre compte de ce qui s'est passé.

J'ai agité alors 50 grammes du produit brut avec 200 grammes de bisulfite de sodium très concentré : au bout de vingt-quatre heures il s'est formé des cristaux en quantité assez abondante qui ont été essorés, lavés à l'éther, mais pas à l'alcool qui dissout la combinaison, puis séchés sur une plaque de plâtre pour éliminer les dernières traces d'huile et enfin décomposés à froid par le carbonate de potassium. Après épuisements répétés à l'éther j'ai obtenu une huile d'odeur pénétrante mais peu agréable, qui a été rectifiée au vide et a passé tout entière de 110° à 111° sous 12 millimètres.

Analyse :

Matière.	0,2832
CO ²	0,7429
H ² O.	0,2485

Trouvé :		Calculé pour C ¹⁰ H ¹⁶ O
C %	71,52	71,43
H %	9,74	9,53

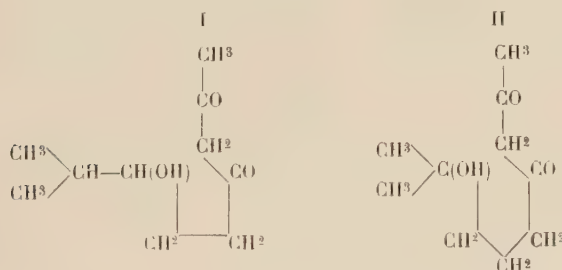
Nous nous trouvons donc en présence d'un isomère de l'acétylméthylhepténone : il ne se combine pas au cuivre, ne se dissout pas dans les alcalis, mais se colore en rouge violet intense au contact du perchlorure de fer.

La propriété caractéristique de cette substance réside dans la façon dont elle se comporte à l'égard des alcalis caustiques; avec la potasse aqueuse, à froid, il ne se fait dès l'abord aucune réaction. Au bout de peu de temps un léger échauffement se produit et l'on perçoit nettement cette odeur

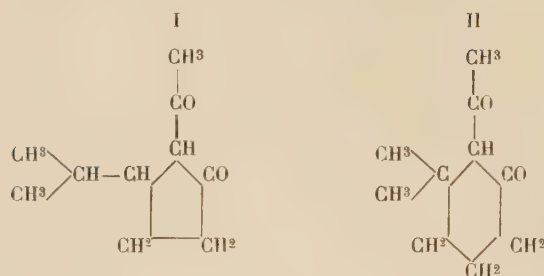
éthérée, particulière à l'acétone et à ses homologues, que l'on retrouve encore plus prononcée chez les cyclanones : si on chauffe au bain-marie, l'huile qui surnage la potasse devient de plus en plus fluide et volatile, un faible courant de vapeur d'eau l'entraîne avec la plus grande facilité. Quant à la liqueur alcaline, si on l'évapore à sec et qu'on traite le résidu solide par l'acide sulfurique en dissolution alcoolique on constate immédiatement la formation d'éther acétique. Avec la potasse alcoolique la réaction est toute différente : au bout d'une demi-heure de contact à la température du bain-marie, l'addition d'eau ne provoque plus aucun trouble, il s'est fait un acide qui reste en solution à l'état de sel alcalin.

Avant de pénétrer plus avant dans l'étude du corps dont je viens de donner le mode d'obtention et dont le caractère β dicétonique ne semble, dès à présent, pas devoir être mis en doute, il me paraît nécessaire, pour faciliter l'exposé des résultats expérimentaux qui suivront, de rechercher *a priori* quelle est la constitution qui doit lui être attribuée.

Conformément à ce que j'ai dit au début de ce chapitre, l'hydratation de l'acétylméthylhepténone peut être envisagée de deux façons différentes suivant que nous admettrons la formation intermédiaire d'un alcool secondaire ou d'un alcool tertiaire; nous pourrions donc représenter cette hydratation par les deux schémas suivants :

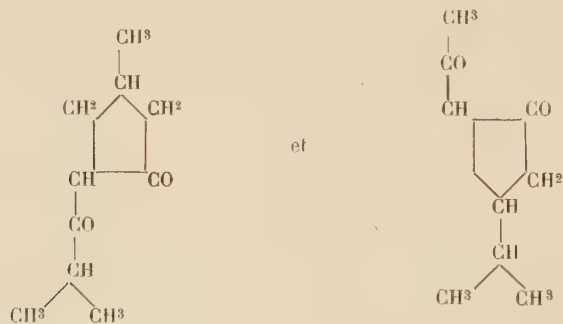


La fermeture du cycle nous donnera :



Dans les deux cas nous aboutissons à une β dicétone possédant un carbonyle dans le noyau et l'autre dans la chaîne latérale. L'isomérisation de l'acétylméthylhepténone ne peut pas nous conduire à un résultat différent: cherchons maintenant s'il n'est pas possible d'exclure l'une des deux hypothèses au profit de l'autre.

Au cours de ses mémorables travaux dans la série des terpènes, Ad. von Baeyer (1) a soumis l'éther éthylique de l'acide diméthyle-2,6 octanone-3 oïque (acide menthoxylique d'Arth) et celui de l'acide isopropyle-5 heptanone-2 oïque (de la tétrahydrocarvone) à la réaction de Dieckmann (2) et a obtenu ainsi deux dicétones pentagonales :

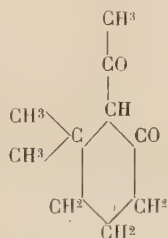


(1) *Berichte*, XXX, 28 et 32.

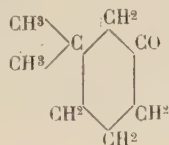
(2) *Berichte*, XXVII, 1818.

Ces deux substances présentent les caractères les plus nets des β dicétones ; solubilité aux alcalis, combinaison cristallisée avec l'acétate de cuivre, coloration rouge foncé avec le perchlorure de fer. De plus, lorsqu'on les fait bouillir avec de la potasse aqueuse, elles se transforment intégralement en acide cétonique primitif. L'analogie entre ces dicétones et celle que j'ai représentée par le schéma I est des plus étroites et les propriétés des premières devraient nécessairement se retrouver dans la seconde en raison de la structure même de la molécule. Or tel n'est pas le cas puisque nous avons vu que la dicétone isomérique de l'acétylméthylhepténone ne se dissout pas dans les alcalis, ne donne pas de combinaison cuivrique et est saponifiée par l'ébullition avec la potasse en une cétone et en acide acétique.

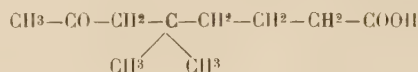
Logiquement je dois donc rejeter l'hypothèse I. Il ne reste plus alors que le schéma II :



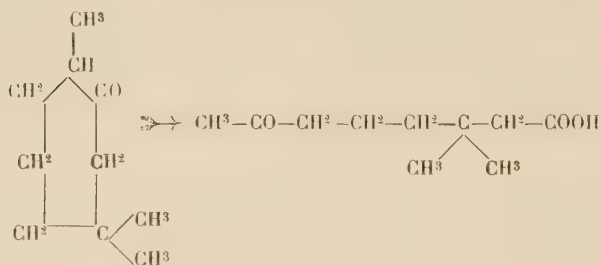
et l'on comprend immédiatement qu'un corps de cette nature puisse se saponifier au contact des alcalis aqueux pour donner de l'acide acétique et une cyclanone :



On comprend tout aussi bien qu'en présence d'alcalis en solution alcoolique, il se fasse une hydrolyse et par suite un acide cétonique dont la constitution devra être :



Or, cette constitution est extrêmement voisine de celle de l'acide cétonique qu'Ad. von Baeyer (1) obtient en oxydant la tétrahydro-eucarvone :



L'oxydation hypobromique de l'acide cétonique a fourni à Ad. von Baeyer un acide qui ne peut pas être autre chose que l'acide *gem.* diméthylpimélique : la même oxydation devra transformer l'acide cétonique que nous obtiendrons en un acide identique à l'acide *gem.* diméthylpimélique. Enfin, la distillation sèche du *gem.* diméthylpimélate de calcium devra donner une cyclanone identique à celle engendrée par la saponification de la dicétone cyclique.

Si nous parvenons à démontrer l'exactitude de ces prévisions, il sera établi d'une façon indiscutable que l'isomérisation cyclique de l'acétylméthylhepténone se fait bien conformément au schéma II.

(1) *Berichte*, XXXI, 2071.

Réfraction moléculaire de la dicétone cyclique. — La dicétone bouillant à 110°-111° sous 12 millimètres a pour densité :

$$D_0 = 1,0203$$

Ainsi que je l'ai dit, sa solution alcoolique est colorée en rouge violet intense par l'addition de perchlorure de fer, mais elle ne réagit en aucune façon sur l'acétate de cuivre, elle est de plus peu soluble dans l'eau, suffisamment pourtant pour qu'on puisse la déceler par la réaction colorée des sels de fer.

La réfraction moléculaire a donné les résultats suivants :

$$D \frac{13}{4} = 1,0081$$

$$n_D = 1,47393$$

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{d} = 46,70$$

$$\text{Calculé : } 46,40$$

Semicarbazone. — Je n'ai pas pu réussir à préparer une dioxime cristallisée de la dicétone : l'hydroxylamine m'a fourni un produit huileux, soluble dans les alcalis. Ne pouvant pas me procurer des quantités considérables de la dicétone, fort difficile et extrêmement pénible à préparer, j'ai dû renoncer à faire l'oxime.

La semicarbazide donne avec l'acétyl *gem.* diméthylcyclohexanone une semicarbazone vraie et non un anhydride comme le fait l'isomère acyclique; ce fait n'a rien qui doive surprendre étant donné que la dicétone cyclique ne contient plus le groupement $\text{CO} - \text{CH}^2 - \text{CO}$, mais seulement $\text{CO} - \text{CH} - \text{CO}$; la formation d'un anhydride dans ces

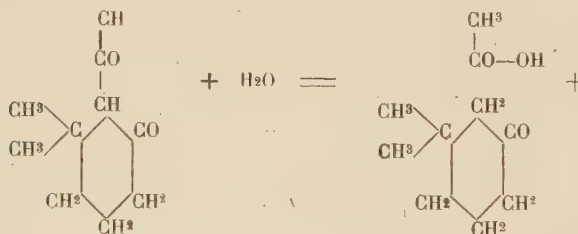
conditions n'était pas probable. Dans 5 grammes d'eau, je dissous 1 gr. 2 de chlorhydrate de semicarbazide, 1 gr. 2 d'acétate de potassium, puis j'ajoute 1 gr. 6 de dicétone. Au bout de quelques minutes d'agitation il se fait un dépôt cristallin, qui est essoré, lavé à l'eau et cristallisé dans l'alcool méthylique. Il se dépose des paillettes brillantes fusibles à 168°.

Analyse :

Matière. . .	0,2209	Matière. . .	0,1956
CO ²	0,4778	Pression . .	748 m/m
H ² O.	0,1670	Tempér. . .	14°
		Azote. . . .	32°c,3

Trouvé :		Calculé pour C ¹¹ H ¹⁹ Az ³ O ²
C %	58,90	58,66
H %	8,48	8,44
Az %	19,01	18,75

Action de la potasse aqueuse sur la dicétone. — Gem. diméthylcyclohexanone. — J'ai déjà dit que la réaction de la dicétone avec les alcalis est absolument caractéristique : si l'on fait bouillir 40 grammes d'acétyl-gem.diméthylcyclohexanone avec un poids égal de potasse à 10 %, le dédoublement propre aux β dicétones acycliques se produit suivant l'équation :



Il est presque superflu d'ajouter que ce dédoublement n'est pas parfait et qu'il se fait naturellement un peu du même

acide cétonique que nous obtiendrons par la potasse alcoolique ; mais tandis qu'avec les alcalis aqueux j'ai pu isoler la cyclanone en quantité, il n'a pas été possible d'en obtenir en solution alcoolique ; dans ce dernier cas, c'est l'acide cétonique qui seul prend naissance.

Après une ébullition d'une heure, j'ai entraîné à la vapeur d'eau, le liquide distillé a été épuisé à l'éther et la liqueur éthérée agitée avec une solution concentrée de bisulfite de sodium. La combinaison se fait avec un dégagement considérable de chaleur qui amène l'éther à l'ébullition, puis il se dépose un magma cristallin que j'essore et que je lave à l'alcool et à l'éther. Le bisulfite est enfin décomposé par le carbonate de potasse qui met en liberté un liquide léger, d'odeur pénétrante, distillant à 173°-174° à la pression ordinaire. Afin de purifier encore davantage le produit ainsi obtenu, il a été dissous dans l'éther anhydre, puis agité avec du permanganate de potasse très dilué jusqu'à ce que par une nouvelle addition d'oxydant, il n'y a plus eu décoloration pendant quelques minutes.

La cyclanone étant saturée ne devait, en effet, pas être altérée par ce traitement.

Dans cet état de pureté le corps a été analysé :

Matière.	0,2980
CO ₂	0,8318
H ₂ O	0,3062

Trouvé :		Calculé pour C ⁸ H ¹⁴ O
C %	76,42	76,49
H %	11,41	11,44

Si l'on n'a en vue que la préparation de la cyclanone il est tout à fait inutile de passer par la dicétone ; il suffit de faire bouillir le produit brut de l'isomérisation de l'acétylméthyl-

hepténone avec de la potasse diluée et d'entraîner ensuite à la vapeur d'eau.

Le traitement ultérieur au bisulfite et au permanganate permet une purification complète du produit.

La *gem.* diméthylcyclanone possède au plus haut degré l'odeur caractéristique bien connue des cétones acycliques et cycliques saturées que l'on retire de la distillation du bois.

Sa densité a été trouvée $D^{\circ} = 0,924$.

Réfraction moléculaire de la cyclanone.

$$D \frac{13}{4} = 0,9118$$

$$n_D = 1,44937$$

$$\frac{n-1}{n+2} \frac{M}{d} = 37,2$$

$$\text{Calculé : } 37,01$$

Oxime et semicarbazone. — L'oxime de la *gem.* diméthylcyclohexanone est liquide et bout à 118°-120° sous 13 millimètres. Elle n'a pas pu être amenée à l'état cristallisé, de sorte qu'il est probable que si elle est solide elle doit fondre à basse température. Le froid prolongé de l'hiver permettrait peut-être de constater le fait.

La semicarbazone au contraire, préparée par le procédé déjà plusieurs fois décrit, cristallise admirablement dans l'alcool méthylique en paillettes brillantes et soyeuses fusibles à 198°-199°. Relativement à ce point de fusion il est bon de remarquer que si on chauffe très lentement la substance elle commence à se ramollir vers 183° et se décompose avant de fondre : si on prend la précaution d'amener rapidement la température à 180° la liquéfaction est au contraire très nette.

L'analyse de cette semicarbazone a donné les résultats suivants :

I		II	
Matière. . .	0,2078	Matière. . .	0,2135
CO ²	0,4498	Pression. . .	747 mm
H ₂ O.	0,1782	Tempér. . .	44°
		Azote. . . .	42 ^{cc} ,7
Trouvé :		Calculé pour C ⁹ H ¹⁷ Az ³ O	
C %/.	59,00		59,01
H %/.	9,52		9,29
Az %/.	22,89		22,95

Oxydation de la cyclanone. — L'oxydation de la cétone saturée est assez malaisée si l'on emploie le permanganate de potasse en solution neutre ; à l'état pur elle résiste énergiquement à ce réactif. J'ai eu recours à l'oxydation en liqueur alcaline, procédé que Wallach (1) a mis en œuvre pour la méthylcyclohexanone provenant de l'hydrolyse de la pulégone.

J'ai également essayé la méthode de Wislicenus (2) qui consiste à attaquer les cyclanones par l'acide nitrique de densité 1,2. La réaction dans ce cas est très violente, aussi faut-il opérer avec précaution et chauffer tout d'abord l'acide jusqu'à un point voisin de l'ébullition, puis faire tomber peu à peu la cétone.

Dans l'un comme dans l'autre cas j'ai obtenu finalement un corps de nature acide, qui par le froid prolongé a donné quelques cristaux fusibles vers 70°, peu distinctement. J'avais évidemment en main un mélange de deux acides isomériques car les sels d'argent préparés soit avec les cristaux, soit avec la partie restée liquide ont donné à l'analyse le même résultat :

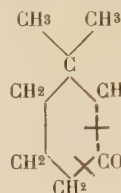
Matière	0,3519
Ag	0,1954

(1) *Annalen*, 290, 344.

(2) *Annalen*, 275, 356.

Trouvé: Ag 0/0: 55, 65. Calculé pour $C^8H^{12}O^4Ag^2$: 55, 66.

On sait d'autre part qu'à l'oxydation les cyclanones se transforment en acides bibasiques de même condensation en carbone. La rupture du cycle peut évidemment se produire de deux façons:



et nous conduire à l'acide α gem. diméthyladipique ou à l'acide β .

L'acide β est connu et a été isolé par Tiemann (1) et par Ad. von Baeyer (2) qui lui assigne le point de fusion 87° - 88° .

Si maintenant nous remarquons que l'oxydation de la méthylcyclohexanone n'a pas donné à Wallach (3) un acide unique, mais bien un mélange de deux acides α et β méthyladipiques, il n'y a rien que de très normal à admettre que le même fait se produit pour la gem. diméthylcyclohexanone et que la rupture du cycle pouvant tout aussi bien se produire au-dessus et au-dessous du carbonyle, il ne nous soit pas possible d'obtenir un corps absolument caractérisé dans cette réaction. Quoi qu'il en soit la composition des produits d'oxydation est unique: seule une isomérisie de position nous empêche d'isoler une substance à point de fusion absolument fixe.

Le nombre des cyclanones $C^8H^{14}O$ est assez restreint: j'ai pensé qu'il ne serait pas sans intérêt de réunir en un tableau les propriétés, les constantes et les constitutions de ces cétones:

(1) *Berichte*, XXXI, 860.

(2) *Berichte*, XXXI, 2074.

(3) *Annalen*, 289, 344.

Chemical structure	Ebullition	Densité	Indice de réfraction	Oxime	Semicarbazone
A. Ethyle-cyclohexanon-4. $\begin{array}{c} \text{CH}^2-\text{CH}^2-\text{CO} \\ \quad \\ \text{CH}^2-\text{CH}^2-\text{CH}^2-\text{CH}^2 \end{array}$				F. 118°	F. 175°-176°
B. Cyclo-octanon. $\begin{array}{c} \text{CH}^2-\text{CH}^2-\text{CH}^2-\text{CH}^2-\text{CO} \\ \quad \quad \quad \\ \text{CH}^2-\text{CH}^2-\text{CH}^2-\text{CH}^2 \end{array}$	80-91 22 m/m			Liquide	85°
C. Diméthyl-1.3, cyclohexanon-2. $\begin{array}{c} \text{CH}^3 \\ \\ \text{CH}^2-\text{CH}^2-\text{CH}^2-\text{CH}^2-\text{CO} \\ \quad \\ \text{CH}^2-\text{CH}^2-\text{CH}^2 \end{array}$	174-176			α F. 118°-119°	α F. 183°-184°
D. Diméthyl-1.3, cyclohexanon-5. $\begin{array}{c} \text{CH}^3 \\ \\ \text{CH}^2-\text{CH}^2-\text{CH}^2-\text{CH}^2-\text{CO} \\ \quad \\ \text{CH}^2-\text{CH}^2-\text{CH}^2 \end{array}$	173-176			β F. 63°-67° Isoméris	β F. 197°-198° cis-trans
E. Gem, diméthylcyclohexanon-3. $\begin{array}{c} \text{CH}^3 \quad \text{CH}^3 \\ \quad \\ \text{CH}^2-\text{CH}^2-\text{CO} \\ \quad \\ \text{CH}^2-\text{CH}^2-\text{CH}^2 \end{array}$	181-182	$D_{17}^4 = 0,8994$	$n_D = 1,4450$	F. 73°	190°-191°
	173-174	$D_{20} = 0,921$ $D_{43}^4 = 0,9118$	$n_D = 1,4493$	Liquide Eb. 118-120 20 m/m	198°-199°

BIBLIOGRAPHIE

- A. FRANCESCONI. — *Atti. Acc. de Lincei*, 1896, 214.
 B. DERLON. — *Berichte*, XXXI, 1960.
 C. ZELINSKY. — *Berichte*, XXX, 1543.
 KIPPING. — *Chem. News*, 75, 44-45.
 D. KNOEVENAGEL. — *Annalen*, 297, 162.

Action de la potasse alcoolique sur la dicétone. Acide gem. diméthyl-4 octanone-2 oïque. — Chauffée avec son poids de potasse dissoute dans l'alcool, la dicétone est rapidement transformée en un acide cétonique : au bout d'une demi-heure d'ébullition l'addition d'eau ne provoque plus aucun trouble. Après acidification j'ai isolé un corps de nature très acide qui, rectifié au vide, bout à 180°.184° sous 12 millimètres.

Analyse :

Matière.	0,2544	
CO ²	0,6751	
H ² O.	0,2862	
Trouvé :		Calculé pour C ¹⁰ H ¹⁸ O ³
C %	64,32	64,51
H %	9,87	9,67

Cet acide, assez visqueux, rappelle à s'y méprendre, par ses propriétés, l'acide menthoxylique qu'Arth (1) a préparé par l'oxydation permanganique du Menthol, que Mehr-løender (2) a retiré des produits d'oxydation chromique du même corps et que von Baeyer et Manasse (3) ont enfin obtenu par ébullition de l'acide menthoximique avec les acides minéraux.

J'ai neutralisé cet acide par la baryte, éliminé l'excès de baryte par un courant de gaz carbonique, puis concentré la solution filtrée au bain-marie. Le sel de baryum est comme celui de l'acide menthoxylique tellement déliquescent qu'il n'est pas possible de l'obtenir cristallisé : je l'ai alors transformé en sel d'argent, soluble dans l'eau chaude, d'où il se dépose en paillettes brillantes assez résistantes à l'action de la lumière. Ce composé a été séché à 80° pendant quelques heures, puis au vide sur l'acide sulfurique :

(1) *Comptes Rendus*, 98,576 et *Ann. Ch. et Ph.*, 7,433.

(2) *Thèse inaugurale*. Breslau, 1887. Voir aussi BECKMANN et MEHL-LENDER. — *Annalen*, 289,368.

(3) *Berichte*, XXVII, 4914.

Analyse :

Matière.	0,1929	
Ag.	0,0711	
Trouvé :		Calculé pour $C^{40}H^{17}O^3$ Ag
Ag %	36,83	36,86

Éther éthylique. Réaction de Dieckmann. — L'acide cétonique s'éthérifie quantitativement lorsqu'on fait passer un courant de gaz chlorhydrique sec dans sa dissolution alcoolique. L'éther éthylique bout à 149° sous 20 millimètres et possède une agréable odeur de fruits rappelant beaucoup celle de l'éther sébacique.

Bien qu'il fût à prévoir que la réaction de Dieckmann ne donnerait pas de résultat puisque la dicétohe cyclique n'est pas stable en présence des alcalis j'ai, cependant, tenté de la réaliser : 18 grammes d'éther éthylique ont été chauffés avec 2 gr. 2 de sodium et 11 grammes de xylène pendant 3 heures environ à 125°. La dissolution du métal terminée j'ai traité par l'eau, mais n'ai pu isoler aucune substance déplaçant le cuivre de son acétate : les produits acides étaient composés d'acide cétonique inaltéré et surtout de polymères bouillant à des températures extrêmement élevées. L'obtention d'une dicétohe aurait été évidemment en contradiction avec les propriétés de l'acétylecyclodiméthylhexanone.

Action de l'hydroxylamine sur l'acide cétonique. Acide gem. diméthyl-4 oximido-2 oïque. — 10 grammes d'acide cétonique ont été introduits dans une solution de 11 grammes de bicarbonate de sodium et de 6 grammes de chlorhydrate d'hydroxylamine dans l'eau. La liqueur limpide a été abandonnée une nuit, puis chauffée au bain-marie pendant une heure : il ne s'est rien séparé. Par addition ménagée d'acide sulfurique étendu j'ai déplacé une huile visqueuse, qui décantée et triturée avec un peu de ligroïne s'est prise en une masse compacte de cristaux. Après une première cris-

tallisation dans l'eau qui les dissout bien à chaud, ces cristaux ont présenté le point de fusion 98°,5 : j'ai encore fait deux cristallisations dans l'alcool aqueux et ai fini par obtenir des petits prismes très brillants fusibles à 101°-101°,5.

Analyse :

	I		II
Matière. . .	0,2124	Matière. . .	0,2300
CO ₂	0,4637	Pression . .	753 mm
H ₂ O	0,4845	Tempér. . .	49°
		Azote	13°,8

Trouvé :

Calculé pour C¹⁰H⁴⁹AzO³

C %	59,53	59,70
H %	9,65	9,45
Az %	6,83	6,97

Cet acide oximidé est soluble dans l'eau bouillante, peu dans l'eau froide; très soluble dans les dissolvants organiques à l'exception de la ligroïne. Par ébullition avec les acides minéraux faibles il régénère l'acide cétonique.

Semicarbazone de l'acide cétonique. — Ce dérivé préparé par la méthode déjà décrite pour les cétones est très aisément soluble dans l'alcool bouillant et se dépose par refroidissement en fines aiguilles fondant à 161°. Contrairement à ce qu'a observé von Baeyer (1) pour la semicarbazone de l'acide cétonique de la tétrahydroeucarvone, celle que j'ai obtenue est à peu près insoluble dans l'éther acétique même bouillant.

Analyse :

Matière	0,2094
CO ₂	0,4166
H ₂ O.	0,1655

Trouvé :

Calculé pour C¹¹H²¹Az³O³

C %	54,25	54,32
H %	8,77	8,67

(1) *Berichte*, XXXI, 2073.

Le nombre des acides $C^{10} H^{18} O^3$ actuellement connus est très restreint : j'en ai dressé la liste avec leurs constantes et celles de leurs oximes et de leurs semicarbazones :

Origine	Acide cétonique	Oxime	Semicarbazone
Menthone	Eb. 186°-187° 20 m/m	F. 103°	F. 152°
Tétrahydrocarvone .	F. 40° Eb. 192° 20 m/m	75°-78°	152°-153°
Thujamenthone . . .			174
Tétrahydrocarvone		101°-102°	191°
Acétyl <i>gem.</i> diméthyl- le-cyclohexanone .	Eb. 190°-191° 20 m/m	101°-101°,5	161°

*Oxydation hypobromique de l'acide cétonique. Acide *gem.* diméthylpimélique normal.* — Les acides cétoniques de la forme



présentent cette propriété remarquable, que si on les traite par l'hypobromite de sodium, la rupture de la molécule se fait en général entre le CH_3 qui est transformé en bromoforme ou en tétrabromure de carbone et le carbonyle qui passe à l'état de carboxyle. L'acide *gem.* diméthyl-4 octanone-2 loique se prête à cette réaction de la façon la plus nette et les rendements en acide bibasique sont excellents.

Dans une solution de 48 grammes de brôme, 500 grammes d'eau et 500 grammes de glace, qui a été décolorée au préalable par l'addition ménagée de soude caustique, j'introduis 18 grammes d'acide cétonique à l'état de sel de sodium. Au bout de quelques instants il se dépose du bromoforme

dont la quantité augmente progressivement. La réaction est terminée après deux heures environ, on filtre, on détruit l'excès d'hypobromite par un peu de bisulfite de sodium, puis on acidifie énergiquement et on extrait à l'éther à plusieurs reprises.

L'évaporation du dissolvant laisse un résidu (1½ grammes) qui cristallise complètement par refroidissement et qui, redissous dans le benzène chaud, laisse déposer de beaux prismes allongés fusibles à 104°.

Analyse :

Matière.	0,2543	
CO ²	0,5330	
H ₂ O	0,1979	
Trouvé :		Calculé pour C ⁹ H ¹⁰ O ⁴
C %	57,32	57,45
H %	8,63	8,51

Le sel d'argent de cet acide obtenu par précipitation de sa solution ammoniacale par le nitrate d'argent a été analysé également :

Matière.	0,2668	
Ag	0,1434	
Trouvé		Calculé pour C ⁹ H ¹⁰ O ⁴ Ag ²
Ag %	53,75	Ag 53,73

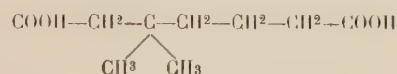
L'éther diéthylique qui se prépare facilement par l'action du gaz chlorhydrique sec sur la solution alcoolique de l'acide bout à 149°-150° sous 13 millimètres.

Analyse :

Matière.	0,2212	
CO ²	0,5190	
H ₂ O	0,2005	
Trouvé :		Calculé pour C ¹³ H ²¹ O ⁴
C %	63,98	63,93
H %	10,07	9,84

D'après son mode de formation même cet acide ne peut pas être autre chose que l'acide *gem.* diméthylpimélique normal; il est par conséquent identique à celui qu'Ad. von Baeyer (1) obtient par l'oxydation hypobromique de l'acide cétonique dérivé de la tétrahydroeucarvone. La différence entre les points de fusion est extrêmement faible, 104° pour celui que je viens de décrire, 101°-102°,5 pour l'autre : si on ajoute que la quantité obtenue par Ad. von Baeyer était particulièrement minime et ne permettait peut-être pas une deuxième cristallisation, on ne sera pas étonné du petit écart constaté.

L'acide *gem.* diméthylpimélique normal :



est très soluble dans l'eau bouillante, peu dans l'eau froide et cristallise de ce véhicule en petits prismes; son sel de cuivre est une poudre cristalline vert bleuâtre que l'on prépare en traitant sa solution aqueuse par l'acétate de cuivre. Il ne fournit pas d'anhydride, car chauffé avec du chlorure d'acétyle il reste inaltéré; de plus il résiste avec la dernière énergie à l'oxydation permanganique : 40 grammes d'acide ont été chauffés au bain-marie pendant quatre heures avec 16 grammes de permanganate de potasse en dissolution dans un litre d'eau. Au bout de ce temps il a fallu décolorer par l'addition d'alcool et la liqueur filtrée, évaporée, acidifiée et épuisée à l'éther m'a donné une huile épaisse qui n'a pas tardé à cristalliser en partie, les cristaux essorés sur plâtre et cristallisés dans le benzène ont présenté le point de fusion 104° identique à celui de l'acide primitif. Quant à l'huile visqueuse séparée, elle était vraisemblablement composée des mêmes produits que ceux que nous avons

(1) *Berichte*, XXXI, 2074.

obtenus par l'oxydation de la cyclanone, il y en avait trop peu pour permettre des recherches plus minutieuses.

Distillation sèche de l'acide gem. diméthylpimélique normal. — La distillation sèche du sel de calcium se fait très aisément avec de bons rendements : je triture 40 grammes d'acide avec 30 grammes de chaux sodée et j'introduis le mélange bien homogène dans une petite cornue de verre qui, pour plus de sûreté a été lutée avec de la terre réfractaire. A une température relativement basse, il distille un liquide volatil légèrement jaune, sans trace appréciable de produits goudronneux. Pour le purifier j'enlève ce corps par un faible courant de vapeur d'eau puis je le sèche sur du sulfate de soude anhydre et je le rectifie : il passe 6 grammes de 170° à 180°. Au contact du bisulfite de sodium il se produit un fort dégagement de chaleur suivi d'une prise en masse. La combinaison, lavée à l'alcool et à l'éther, est décomposée par le carbonate de potasse qui met en liberté une cétone bouillant à 173°-174°, résistante au permanganate de potasse dilué et froid, dont l'analyse a été faite :

Matière.	0,2304
CO ₂	0,6434
H ₂ O	0,2334

Trouvé :	Calculé pour C ⁸ H ¹⁴ O
C %	76,15 76,19
H ₂ O	14,25 14,11

La semicarbazone de cette cétone fond à 198°-199°.

L'identité entre la cyclanone obtenue par ébullition de la dicétone cyclique avec les alcalis aqueux et celle que je viens de décrire est donc absolue et l'hypothèse faite au début de ce chapitre doit être considérée comme une réalité, puisque nous avons pu vérifier par l'expérience l'exactitude des vues théoriques exposées à ce moment.

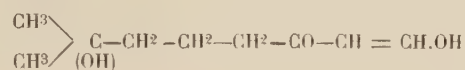
QUATRIÈME PARTIE

CHAPITRE II

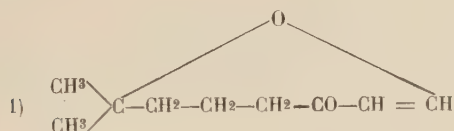
ISOMÉRISATION CYCLIQUE DU MÉTHYLOCTADIÈNEONEOL

J'ai montré dans la troisième partie que la constitution vraisemblable de l'alone était celle d'un alcool secondaire étonique à deux liaisons éthyléniques et que, dans la plupart des cas tout au moins, c'était sous cette forme tautomérique qu'elle fonctionnait.

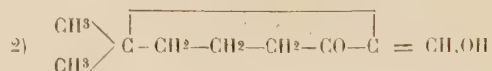
Si nous envisageons l'hydratation de ce corps nous devons admettre par analogie avec ce que nous avons observé pour l'acétylméthylhepténone qu'il se fait le dérivé suivant :



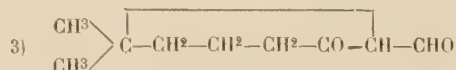
et si nous admettons une élimination d'eau semblable à celle qui a lieu pour les lactones et pour le méthylhepténol de Wallach nous devons obtenir un oxyde cétonique incomplet de la forme :



On peut évidemment concevoir un autre processus pour le départ d'une molécule d'eau, bien improbable du reste, et qui aboutirait à l'alcool cétonique cyclique :



Enfin nous devons également supposer que l'alone fonctionne dans certains cas comme un alcool secondaire, dans d'autres comme une véritable aldéhyde : l'élimination d'eau devrait alors nous donner une céto-aldéhyde cyclique possédant la constitution :



qui serait la *gem.* diméthylcyclohexanone-méthanal, de tous points comparable à l'acétyl *gem.* diméthylcyclohexanone. Des expériences que nous allons relater plus loin il résulte nettement :

1° Que la constitution 2) doit être rejetée parce que l'oxime de l'isomère cyclique de l'alone traitée par l'anhydride acétique est transformée en un dérivé monoacétylé. S'il se trouvait dans sa molécule le résidu = CH. OH elle donnerait infailliblement un dérivé diacétique.

2° Que la constitution 3) n'est pas davantage admissible parce que l'isomère ne donne qu'une monoxime et qu'à supposer que seul le groupement fonctionnel aldéhydique fût touché par l'hydroxylamine, l'action ultérieure de l'anhydride acétique nous donnerait nécessairement un nitrile et non pas un acétate d'oxime.

Ces deux hypothèses étant écartées il ne reste que celle de l'oxyde cétonique incomplet, dont nous démontrerons la réalité.

Méthyle-2 octène-7 olide- 6,8. — J'introduis 60 grammes d'alone dans 300 grammes d'acide sulfurique à 80 % et j'agite jusqu'à ce que la dissolution soit complète : il n'y a pas d'échauffement notable, mais simplement coloration brune du liquide. Quand le mélange est bien homogène il est porté quelques minutes sur un bain-marie bouillant, après quoi je refroidis et j'étends d'eau froide. L'odeur citronnée a complètement disparu pour faire place à un parfum très doux quoique peu intense qu'il est assez difficile de définir. J'extrais à plusieurs reprises à l'éther, puis je lave la solution éthérée à l'eau et au carbonate de sodium. L'évaporation du dissolvant laisse un notable résidu (50 grammes) qui est rectifié au vide et bout sans aucun résidu de 415° à 417° sous 17 millimètres. Une tentative de rectification à la pression ordinaire ayant parfaitement réussi le produit a été tout entier soumis à la distillation, sauf une petite quantité destinée à l'analyse comparative : j'ai obtenu ainsi un produit légèrement teinté en jaune bouillant à 225°- 227° :

Analyse :

I		II	
Produit rectifié au vide seulement.		Produit rectifié au vide et à la pression ordinaire	
Matière. . .	0,2687	Matière. . .	0,2733
CO ²	0,6961	CO ²	0,7020
H ² O	0,2282	H ² O.	0,2304
Trouvé		Calculé pour C ⁸ H ¹⁴ O ²	
I		II	
C %	70,64	70,04	70,13
H %	9,43	9,37	9,40

Il résulte de ces chiffres que nous sommes en présence d'un isomère du méthylactadièneoneol : toute hypothèse de cyclanonal doit être immédiatement rejetée car le nouveau corps ne donne aucune réaction colorée avec le perchlorure de fer ; il est donc certain dès à présent que l'un au moins

des groupements fonctionnels a disparu et que par suite l'isomérisation n'a pas pu se passer de la même façon que pour la dicétone.

Refroidie au dessous de 0° cette substance à laquelle je donnerai dès à présent pour abrégé le nom d'oxyde cétonique, se prend en une masse cristalline fusible vers $-2^{\circ},5$. Il est insoluble dans les alcalis qui le résinifient à chaud, il est indifférent au mélange chromique à froid, mais il décolore instantanément le permanganate de potasse, ce qui indique la présence de liaisons éthyliques; il en est de même du brome en solution dans le chloroforme, mais la réaction est beaucoup moins nette parce qu'il se fait aussitôt un dégagement abondant d'acide bromhydrique. Il a tout d'abord paru nécessaire de rechercher quelle était la fonction qui avait résisté à l'acide sulfurique.

Oxime de l'oxyde cétonique. — Je dissous 15 gr. 5 d'oxyde dans 60 grammes d'alcool méthylique et j'ajoute à cette solution 7 grammes de chlorhydrate d'hydroxylamine et 6 grammes de carbonate de sodium en liqueur aqueuse. Après avoir chauffé une heure au bain-marie, j'ai chassé l'alcool, traité par l'eau et épuisé à l'éther. La rectification au vide m'a donné une huile épaisse bouillant à $150^{\circ}-151^{\circ}$ sous 48 millimètres, qui se prend en masse par refroidissement. Une cristallisation dans la ligroïne fournit de fines aiguilles solubles dans les alcalis caustiques, fondant à $89^{\circ}-90^{\circ}$.

Analyses:

	I	II
Matière. . .	0,2759	Matière. . . 0,2419
CO ²	0,6475	Pression . . 747 mm
H ₂ O	0,2291	Tempér. . . 20°5
		Azote 17°c,7
Trouvé		Calculé pour C ⁹ H ¹⁵ AzO ²
C %	63,82	63,90
H %	9,22	8,87
Az %	8,20	8,28

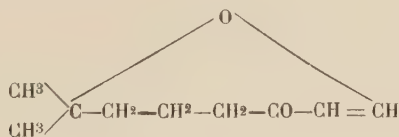
Nous nous trouvons donc en présence d'une monoxime qui peut provenir soit du groupement fonctionnel carbonyle; soit du groupement aldéhyde.

Acétate de l'oxime. — Traitée à l'ébullition pendant quelques heures par l'anhydride acétique, l'oxime a été transformée en un dérivé bouillant à 158°-160° sous 20 millimètres, point d'ébullition, je le fais remarquer en passant, qui exclut immédiatement l'hypothèse de la formation d'un nitrile qui aurait dû bouillir plus bas que l'oxime elle-même. L'analyse de ce dérivé a donné les résultats suivants :

I		II	
Matière . . .	0,2600	Matière . . .	0,3025
CO ₂	0,6000	Pression . .	749 ^m / _m
H ₂ O	0,1981	Tempér. . .	49°,3
		Azote	18 ^{cc} ,4
Trouvé :		Calculé pour C ⁹ H ¹⁴ AzO ² (CO—CH ³)	
C %	62,93		62,56
H %	8,46		8,06
Az %	6,86		6,63

Il s'est donc formé le dérivé monoacétique de l'oxime, ce qui nous permet de rejeter du même coup l'hypothèse d'une aldéhyde cyclique qui aurait dû nous conduire à un nitrile, et celle d'un alcool secondaire cétonique qui devait nous donner un dérivé diacétylé.

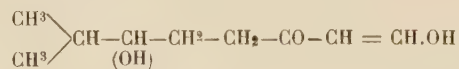
Tout ce qui vient d'être dit nous permet de conclure que l'isomère du méthyloctadièneoneol possède le groupement fonctionnel cétonique et que le deuxième atome d'oxygène qu'il renferme n'a pas de propriétés actives : la constitution qui répond le mieux à ces constatations est celle de l'oxyde cétonique incomplet :



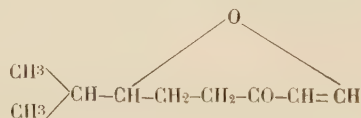
Réfraction moléculaire de l'oxyde. — La réfraction moléculaire pouvait dans ce cas tout particulier d'isomérisation nous être d'un précieux concours : elle est venue confirmer pleinement les résultats expérimentaux donnés plus haut :

$$\begin{aligned} D \frac{43}{t} &= 1,0183 \\ n_D &= 1,4942 \\ - \frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{M}{d} &= 44,02 \\ \text{Calculé :} & \quad 43,95 \end{aligned}$$

Bien que nous ayons établi qu'en général l'hydratation de la double liaison $\begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix} > \text{C} = \text{CH} -$ se fait avec formation d'un alcool tertiaire, il a paru toutefois utile de le démontrer une fois de plus pour le cas de l'oxyde cétonique afin de répondre en même temps à la seule objection qui pourrait être faite au sujet de la constitution de ce corps, et qui est celle-ci : pourquoi n'admettrions-nous pas que l'hydratation s'est faite de la façon suivante :



ce qui nous conduirait à l'oxyde :



Pour repousser cette dernière hypothèse, j'ai eu recours à l'oxydation permanganique.

Conformément à la méthode de G. Wagner, j'ai tout d'abord tenté de faire un glycol par fixation de deux hydroxyles sur la double liaison en opérant à froid avec une solution de

permanganate à 4 $\frac{0}{0}$. J'ai ainsi obtenu quelques milligrammes d'un corps neutre à point de fusion élevé dont il n'a pas été possible de faire l'analyse en raison de la quantité trop minime que j'avais à ma disposition. Dans la liqueur alcaline j'ai trouvé par contre un acide dont j'ai entrepris l'étude. Pour l'obtenir, voici comment il convient de procéder : 31 grammes d'oxyde sont émulsionnés avec un litre d'eau, puis petit à petit on ajoute en chauffant au bain-marie 2.400 grammes d'une solution à 2 $\frac{0}{0}$ de permanganate, et on agite constamment. Au bout de deux heures on filtre, on lave le précipité d'oxyde de manganèse à l'eau chaude, puis on évapore les eaux alcalines aussi loin que possible. On acidifie enfin et on extrait plusieurs fois à l'éther. Le résidu de la distillation de l'éther m'a donné un produit qui rectifié à la pression ordinaire a passé de 204° à 206° :

Analyse :

Matière	0,2832
CO ²	0,6527
H ² O.	0,2268

Trouvé :

Calculé pour C⁶H¹⁰O²

C $\frac{0}{0}$	62,98	63,15
H $\frac{0}{0}$	8,90	8,77

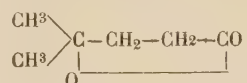
* Le produit ainsi rectifié est plus lourd que l'eau dans laquelle il se dissout rapidement, mais si l'on vient à chauffer la solution, elle se trouble ; par refroidissement elle redevient limpide.

L'addition de carbonate de potasse ne donne lieu à aucune effervescence, mais provoque au contraire la séparation du corps primitif.

Ces diverses propriétés indiquent nettement la nature lactonique de cette substance qui par son point d'ébullition

s'identifie complètement avec l'anhydride de l'acide oxyisocaproïque bouillant à 207°, qui a été décrit par plusieurs auteurs et notamment par Bredt(1).

La constitution de cette lactone :



ayant été établie depuis longtemps confirme de la façon la plus catégorique celle de l'oxyde cétonique : l'oxydation permanganique provoque la rupture de la molécule entre le carbonyle et le méthylène qui le précède ; ce dernier est oxydé puis se soude au carbone quaternaire par l'intermédiaire de l'oxygène-oxyde. Avec un alcool secondaire la production de la lactone n'aurait pas pu s'expliquer.

(1) *Annalen*, 208, 55.

CONCLUSIONS

Des recherches que nous avons entreprises nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

1° Les cétones non saturées se condensent avec les éthers-sels en présence de l'éthylate de sodium ou du sodium avec la même facilité que les cétones saturées et suivant les mêmes règles.

Toutefois on peut ajouter que le voisinage immédiat de la double liaison et du groupement fonctionnel n'est pas favorable à cette condensation : c'est ainsi que nous avons pu montrer que la méthylhepténone naturelle se prête à ces condensations avec la plus grande aisance, tandis que nous avons fait remarquer qu'il n'en est pas de même par exemple pour l'oxyde de mésityle et pour la méthylhepténone synthétique avec lesquels les résultats sont infiniment moins satisfaisants ;

2° L'étude de l'acétylméthylhepténone nous a permis de confirmer à nouveau que les corps de la forme $R - CO - CH^2 - CO - CH^3$ possèdent bien la constitution dicétonique vraie et non la forme tautomérique $R - CO - CH = C(OH) - CH^3$, puisque nous avons obtenu une dioxime et des produits de substitution dont la nature ne peut s'expliquer que par la présence du groupement CH^2 entre les deux carbonyles. De plus cette constitution a été

vérifiée encore plus complètement en transformant la dicétone acyclique en un isomère cyclique saturé dans lequel les deux groupements fonctionnels ont été conservés intacts;

3° Il n'en est pas de même des corps de nature β cétoaldéhydrique qui doivent être considérés comme fonctionnant sous la forme tautomérique $R - CO - CH = CH. OH$, puisque nous avons pu établir que le méthylactadièneoneol se condense avec les amines secondaires et qu'il est apte à fournir un dérivé monoacétylé. Nous avons établi également que l'isomérisation cyclique de ce corps dénature totalement l'un de ses groupements fonctionnels et que c'est le groupement alcoolique qui disparaît dans cette réaction.

Sous l'influence de l'acide sulfurique cet alcool secondaire est transformé en un oxyde cétonique incomplet, dont nous avons montré :

a) La nature cétonique en faisant le dérivé monoacétique de son oxime ;

b) La nature oxyde, d'abord par l'absence d'activité du deuxième atome d'oxygène contenu dans la molécule, puis par l'oxydation qui nous a donné une lactone moins condensée en carbone, dont l'identité avec l'anhydride de l'acide oxyisocaproïque n'est pas douteuse.

4° Nous avons préparé le premier représentant des dicétones hexagonales saturées, possédant un groupement fonctionnel dans le noyau et l'autre dans la chaîne latérale. Nous avons constaté que ce corps n'avait pas les mêmes propriétés que les dicétones pentagonales analogues, déjà connues, mais qu'il se distinguait nettement de celles-ci par la façon dont il se comporte avec les alcalis et avec l'acétate de cuivre.

Cette dicétone hexaméthylénique se rapproche de la manière la plus caractéristique des dicétones acycliques et subit comme elles la saponification alcaline avec séparation d'acide acétique et formation d'une monocétone hexaméthylénique : cette saponification vient-elle à être entreprise en liqueur alcoolique, ce n'est plus la rupture de la molécule en deux tronçons qui se produit, mais bien l'ouverture du cycle par hydrolyse de la dicétone.

5° Nous avons établi l'étroite connexité qui existe entre l'acide cétonique obtenu dans cette dernière réaction, préparé par voie synthétique, et ceux que l'on obtient par l'oxydation des cétones naturelles.

6° Nous avons montré que l'oxydation hypobromique de cet acide le transforme en acide diméthylpimélique normal identique à celui qui a été dérivé de la tétrahydroencarvone.

7° Enfin la distillation sèche de l'acide pimélique obtenu précédemment nous a donné une cyclanone, la *gem.* diméthylcyclohexanone qui a été identifiée avec celle que nous avons obtenue par la saponification alcaline de la dicétone cyclique.

Laboratoire de Chimie générale
de la Faculté des Sciences de Lyon.

1898-1899

SECONDE THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Hydroxylamine.
Hydrazine.
Acide azothydrique.

Vu et approuvé
Lyon, le 8 Juin 1899.

LE DOYEN,
C. DEPÉRET

Vu et permis d'imprimer :
Lyon, le 10 Juin 1899.

LE RECTEUR, PRÉSIDENT DU CONSEIL DE L'UNIVERSITÉ,
G. COMPAYRÉ

Imp. A. Storck et C^{ie}, 8, rue de la Méditerranée, Lyon.

